



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS – CCET

DEPARTAMENTO DE FÍSICA – DFI

NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PAULO VITOR SILVA DE LIMA

**EFEITO DO AGENTE PRECURSOR NA TRANSPARÊNCIA DE FILMES
NANOESTRUTURADOS DE NiO**

SÃO CRISTÓVÃO

2015

PAULO VITOR SILVA DE LIMA

**EFEITO DO AGENTE PRECURSOR NA TRANSPARÊNCIA DE FILMES
NANOESTRUTURADOS DE NiO**

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-graduação
em Física da Universidade Federal de Sergipe como
requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edvaldo Alves de Sousa

SÃO CRISTÓVÃO

2015

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio e carinho ao longo desta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Edvaldo Alves de Souza, por sua paciência com meus erros no início da pesquisa, por sua disposição para me ajudar e pelo incentivo dado para conclusão deste trabalho.

A minha companheira Socorro por estar presente nos inúmeros dias de estudo e pesquisa.

Ao Prof. Cristiano Teles de Meneses pelo auxílio nas medidas de DRX no campus em São Cristóvão.

A Prof. Eliana. M. Sussuchi por disponibilizar o espectrofotômetro para medidas de UV-vis.

Ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia (CMNano) da UFS por disponibilizar o microscópio eletrônico.

Aos amigos de turma, especialmente a Elenilda Josefa, Francisco, Jaedson, Eduardo e Fernando por todas as gargalhadas que demos juntos.

A todos que contribuíram com minha formação.

A CAPES por financiar a pesquisa.

RESUMO

Neste trabalho, foram preparados filmes de óxido de níquel, a partir da Técnica Spray Pirólise, devido à sua grande aplicação na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos e intenso estudo de suas propriedades semicondutoras. Os filmes foram obtidos a partir de uma solução precursora contendo 0,2 mol/L de NiCl_2 dissolvido em água destilada, contendo a sacarose como agente quelante, depositados sobre um substrato de vidro a temperatura de 450°C. A concentração de sacarose na solução variou de 0 a 10×10^{-3} mol/L e seus efeitos nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas foram estudadas através das técnicas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia UV-vis. Observou-se que, diante da concentração de sacarose, os filmes apresentam diferentes características ópticas (transparentes ou opacos) para filmes amorfos ou cristalinos.

Palavras-chave: TCO's, spray pirólise, óxido de níquel.

ABSTRACT

In this work, nickel oxide films were prepared from the Spray Pyrolysis Technique, due to its wide application in the manufacture of various electronic devices and intense study of its semiconducting properties. The films were obtained from a precursor solution containing 0.2 mol / L NiCl_2 dissolved in distilled water containing sucrose as a chelating agent, deposited on a glass substrate temperature of 450 ° C. The sucrose concentration in the solution ranged from 0 to 10×10^{-3} mol/L and its effects on structural, morphological and optical properties were studied using the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and UV-vis spectroscopy. It was observed that, before the concentration of sucrose, the films have different optical characteristics (transparent or opaque) for amorphous or crystalline films.

Keywords: TCO's, spray pyrolysis, nickel oxide.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Padrão de raios X de NiO.....	16
Figura 2 – Modelo de crescimento do filme pela técnica spray pirólise.....	20
Figura 3 – Ilustração do aparato de deposição.....	21
Figura 4 – Difração de Raios-X por uma estrutura cristalina segundo Bragg.....	23
Figura 5 – Goniômetro na configuração Bragg-Bretano.....	24
Figura 6 – Representação do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	25
Figura 7 – Microscópio Eletrônico de Varredura no CMNano-UFS.....	26
Figura 8 – Espectrofotômetro Cary 100.....	28
Figura 9 – Padrão de Raios X para filmes de NiO com diferentes processamentos e tratamentos térmicos.....	31
Figura 10 – Grau de orientação preferencial para filmes de NiO em função aos coeficientes F(111) e F(200).....	33
Figura 11 – Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com diferentes tratamentos térmicos.....	34
Figura 12 – Micrografias com 1µm de resolução para os filmes de NiO.....	35
Figura 13 – Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO.....	36
Figura 14 – Medida de transmitância para os filmes de NiO em função do tratamento térmico.....	37
Figura 15 – Medidas de absorbância para os filmes de NiO em função do tratamento térmico.....	38
Figura 16 – Padrão de Raios X para filmes com sacarose do conjunto Q0.....	40
Figura 17 – Grau de orientação preferencial para os filmes de NiO do conjunto Q0.....	41
Figura 18 – Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.....	42

Figura 19 – Micrografias com 1 μ m de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.....	43
Figura 20 – Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.....	44
Figura 21 – Medidas de transmitância para o conjunto Q0 em função da concentração de sacarose.....	45
Figura 22 – Medida de absorbância para filmes do conjunto Q0.....	46
Figura 23 – Padrões de DRX para os filmes de NiO do conjunto Q1.....	47
Figura 24 – Grau de orientação preferencial para os filmes de NiO do conjunto Q1 com sacarose.....	48
Figura 25 – Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.....	49
Figura 26 – Micrografias com 1 μ m de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.....	50
Figura 27 – Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.....	51
Figura 28 – Medida de transmitância dos filmes NiO para o conjunto Q1 em função da concentração de sacarose.....	52
Figura 29 – Medidas de absorbância para os filmes de NiO do conjunto Q1.....	53
Figura 30 – Padrão de DRX para o conjunto A0 de amostras.....	54
Figura 31 – Grau de orientação preferencial para os filmes do conjunto A0 em função da concentração de sacarose.....	55
Figura 32 – Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A0.....	56
Figura 33 – Micrografias com 1 μ m de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A0.....	57
Figura 34 – Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A0.....	58

Figura 35 – Medidas de transmitâncias em função da concentração de sacarose para os filmes de NiO do conjunto A0.....	59
Figura 36 – Medidas de absorbância para o conjunto A0.....	60
Figura 37 – Padrão de DRX em função da concentração de sacarose para os filmes de NiO do conjunto A1.....	61
Figura 38 – Grau de orientação preferencial dos filmes de NiO em função da concentração de sacarose.....	62
Figura 39 – Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A1.....	63
Figura 40 – Micrografias com 1 μ m de resolução para os filmes de NiO com sacarose com conjunto A1.....	64
Figura 41 – Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A1.....	65
Figura 42 – Medidas de transmitância dos filmes de NiO do conjunto A1.....	66
Figura 43 – Medidas de absorbância para o conjunto A1.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características ópticas e elétricas dos filmes de NiO em relação a técnica de deposição.....	17
Tabela 2 – Medidas de concentração e massa dos reagentes.....	22
Tabela 3 – Conjunto de amostras trabalhadas.....	30
Tabela 4 – Grau de cristalinidade para o conjunto sem sacarose.....	32
Tabela 5 – Tamanho de grão para os filmes sem sacarose.....	33
Tabela 6 – Valores para o band gap em função do tratamento térmico dos filmes de NiO sem sacarose.....	38
Tabela 7 – Intensidades relativas e coeficientes $F(hkl)$ para os padrões de difração de raios X do conjunto Q0.....	39
Tabela 8 – Tamanho de grão para os filmes com sacarose do conjunto Q0.....	41
Tabela 9 – Valores para o gap de energia das amostras com tratamento Q0.....	46
Tabela 10 – Valores para as intensidades relativas e coeficientes $F(hkl)$ do conjunto Q1.....	48
Tabela 11 – Tamanho de grão dos filmes de NiO para o conjunto Q1.....	49
Tabela 12 – Valores para o gap de energia do conjunto Q1.....	53
Tabela 13 – Valores para as intensidades relativas e coeficientes $F(hkl)$ do conjunto A0.....	55
Tabela 14 – Estimativa dos tamanhos de grão para o conjunto A0.....	56
Tabela 15 – Valores para o gap de energia do conjunto A0.....	60
Tabela 16 – Valores para as intensidades relativas e coeficientes $F(hkl)$ do conjunto A1.....	62
Tabela 17 – Estimativa do tamanho de grão para os filmes de NiO do conjunto A1.....	63
Tabela 18 – Valores para o gap de energia do conjunto A1.....	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Características e propriedades dos TCO's.....	13
2.2 Semicondutores e TCO's.....	14
2.3 O Óxido de Níquel.....	15
2.3.1 <i>Propriedades Estruturais</i>	16
2.3.2 <i>Propriedades Ópticas e Elétricas</i>	17
2.4 Técnica Spray Pirólise.....	18
2.4.1 <i>Parâmetros de Deposição</i>	18
3. Procedimento Experimental.....	21
3.1 Materiais e parâmetros de deposição.....	21
3.2 Técnicas de Caracterização.....	23
3.2.1 <i>Difração de Raios X</i>	23
3.2.2 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	25
3.2.3 <i>Espectroscopia UV-vis</i>	27
4. Resultados e Discussões.....	29
4.1 Filmes sem sacarose.....	31
4.2 Filmes com sacarose.....	39
4.2.1 <i>Quenching sem tratamento</i>	39
4.2.2 <i>Quenching com tratamento</i>	47
4.2.3 <i>Annealing sem tratamento</i>	54
4.2.4 <i>Annealing com tratamento</i>	61
5. Conclusões e Perspectivas Futuras.....	68
Referências Bibliográficas.....	69

1. INTRODUÇÃO

Conhecidos desde a 2ª Guerra Mundial, quando utilizados para revestir os aquecedores de aeronaves de combate, os *TCO's* (*transparent conducting oxide*) são materiais atípicos por preservar duas propriedades mutuamente exclusivas para um material, sutilmente mencionadas em seu nome: condutores e transparentes. A primeira propriedade diz respeito a uma alta condutividade elétrica, da ordem de 10^3 - $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, comparada a outros materiais como semicondutores e isolantes. A segunda, refere-se a uma alta transmitância (ou baixa absorção) na região visível do *spectrum* de luz, aproximadamente acima de 80%.

Por suas propriedades, os *TCO's* encontram um grande número de aplicações nos diversos setores de eletro-eletrônicos como na fabricação de *displays*, eletrônicos flexíveis, dispositivos móveis, filmes finos transparentes, transistores transparentes, *low-e windows*, entre outros. Além disso, os custos associados a obtenção de material e aos métodos de obtenção dos *TCO's* não são dispendiosos e atraem a atenção de muitos investidores.

Atualmente, as pesquisas científicas sobre os *TCO's* visam o desenvolvimento de novos materiais que possam ser empregados como tal ou promover uma melhora nas propriedades ópticas e elétricas de *TCO's* mais conhecidos. O entusiasmo para obtenção de materiais transparentes e condutores decorre das aplicações tecnológicas encontradas estimuladas por empresas dispostas a comprar o resultado das pesquisas.

As companhias *Apple Inc.* e *Samsung Eletronics Co. Ltd.* são duas das maiores fabricantes de eletrônicos hoje em dia e desenvolvem, cada uma, sua própria política de incentivo. Por exemplo, a *Apple*, que está sempre em busca de inovação para seus consumidores, investe na compra de patentes de *displays* transparentes que se destinem a melhorar seus produtos. Quanto a *Samsung*, seus planos voltam-se para a expansão de um contínuo e atualizado desenvolvimento de seus produtos incentivando pesquisas de engenharia.

Neste trabalho, estuda-se as características dos filmes de óxido de níquel que possam ser empregados como *TCO's* em função das condições de deposição. Assim, foi adicionado sacarose no precursor a ser decomposto quimicamente para crescimento do material e foram fornecidos tratamentos térmicos visando atenuar ou, até mesmo, eliminar defeitos estruturais e morfológicos decorrentes da deposição.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características e propriedades dos TCOs

A descoberta dos TCO's ocorreu no início do século XX, a partir dos experimentos do físico alemão Karl Bädeker, que através de um sistema primitivo de deposição a vapor obteve filmes finos de cádmio. Em seguida, submeteu os filmes a um tratamento térmico propiciando uma oxidação incompleta do cádmio e o surgimento de vacâncias de oxigênio na estrutura, desta forma os filmes crescidos de CdO, apresentaram uma resistividade de $1,2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ e tinham uma coloração alaranjada. Contudo, as amostras de Bädeker eram instáveis tornavam-se estequiométricas com o passar do tempo [1].

Os tipos de materiais que podem ser promovidos a TCO's são os semicondutores e isolantes. Dentre estes, os TCO's semicondutores são os mais estudados e empregados em aplicações tecnológicas, como por exemplo, o ITO (óxido de estanho índio) que foi obtido a partir da década de 50. Sua obtenção na forma de filme fino registra o primeiro TCO moderno, isto é, um material que tem um *gap* de energia maior que 3,1 eV e concentração suficiente de portadores de carga, elétrons ou buracos, por volta de 10^{19}cm^{-3} para uma mobilidade aproximada de $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. No caso do ITO, seu destaque dentro desta classe de materiais é consequência da combinação entre uma alta transmitividade na região visível da luz e uma baixa resistividade elétrica devido à substituição de átomos de In pelos íons de Sn^{+4} na rede de ITO que promovem um aumento na quantidade de portadores de elétrons. As propriedades do ITO são proporcionais a dopagem de estanho, entre 5% e 10%, feitas na rede que passa a ter uma densidade de portadores de carga livres de aproximadamente $1,2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$. Isto leva a uma alta degenerescência da banda de condução, possibilitando uma baixa resistividade no intervalo de $1,5 - 2,0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$. Além disso, a dopagem possibilita uma variação na largura do *band gap* de 3,5 - 4,0 eV [2]-[3].

Por suas características, o ITO tornou-se um dos materiais mais utilizados comercialmente para as mais diversas aplicações tecnológicas como eletrodos transparentes e na fabricação de *displays* de variados dispositivos como de cristais líquidos, painéis planos, de plasma e painéis *touch*. Também são utilizados para células solares e diodos emissores de luz [4]. Além disso, a sua extensão de aplicações é bastante diversificada, eles podem ser utilizados para fabricar *displays* de televisões de alta definição, de dispositivos eletrônicos portáteis, na fabricação de filmes finos transparentes que substituam elementos de um circuito como os transistores, janelas eletrocromáticas, filme finos fotovoltaicos [2].

Todavia, o custo associado a obtenção de um dos elementos que compõe o ITO, o índio, é elevado por se tratar de um elemento bastante raro. Desta forma, os setores científicos e tecnológicos buscam desenvolver novos materiais TCO's para sua substituição [3]. Assim, novos óxidos, tais como óxido de zinco e o óxido de estanho emergem a categoria de TCO's, pois dispondo do método de deposição adequado e efetuando-se ou não uma dopagem, as propriedades ópticas e elétricas de um material podem ser otimizadas de modo a obtermos um TCO.

2.2 Semicondutores e TCO's

Como afirmado anteriormente, os TCO's podem ser semicondutores ou isolantes e as propriedades deles são semelhantes as propriedades gerais desses materiais. Os semicondutores e isolantes se distinguem pela largura da banda proibida (*band gap*) que cada um apresenta. Essa banda é definida pela distância do pico da banda de valência até o ponto mais baixo da banda de condução [5].

. Contudo, os elétrons da banda de valência podem ser excitados para dentro da banda de condução através de efeitos térmicos, elétricos ou ópticos, por exemplo. O principal deles é o efeito térmico, o qual permite que elétrons sejam excitados para a banda de condução a temperatura ambiente e, portanto, aumentando a condutividade de um material. Esse tipo de resposta com o aumento da temperatura é efeito característico dos semicondutores intrínsecos para os quais o número de elétrons promovidos à banda de condução é igual ao número de buracos presentes na banda de valência. Os buracos nada mais são que lacunas que os elétrons excitados para a banda de condução deixaram na banda de valência e tem como características vetores de onda \vec{k} e massa m de valores opostos àqueles elétrons. Quando a banda proibida é larga, necessita-se de um alto valor de energia para excitar os elétrons, e o material apresenta uma baixa condução. Essa é uma característica de um material isolante.

Uma outra maneira de se promover elétrons da banda de valência para a banda de condução é através da introdução de impurezas dopantes na estrutura dos semicondutores, seja por substituição ou adição de átomos na matriz do material. Esses são chamados semicondutores extrínsecos. O efeito da dopagem é um deslocamento do último nível de energia preenchido pelos elétrons, conhecido como nível de Fermi, para regiões um pouco acima da banda de valência ou um pouco abaixo da banda de condução, reduzindo a largura do *band gap*.

Os semicondutores extrínsecos são divididos em tipo *n* e tipo *p*. Se um átomo for capaz de introduzir elétrons livres na estrutura, estes são capazes de deslocar o último nível de energia

preenchido da banda de valência para mais próximo da banda de condução, que facilita a excitação eletrônica da banda de valência para uma banda de condução. Isto é característica dos semicondutores tipos *n*. Entre os TCO's, esses são os tipos mais comuns e que foram primeiros a serem obtidos, exemplos In_2O_3 , ZnO e o SnO_2 .

Nos semicondutores tipo *p*, a deficiência eletrônica do átomo dopante cria um nível de Fermi acima da borda da banda de valência que passa a ser preenchido com elétrons. Os buracos que os elétrons deixam para trás tornam-se os responsáveis pela condutividade do material. Entre os TCO's aqueles tipos *p* são relativamente novos, pois surgiram na primeira metade da década de 90 com a obtenção de filmes finos transparentes de NiO por *magnetron sputtering* e CuAlO_2 por ablação a laser. Entretanto, constitui uma tarefa desafiadora obter materiais tipo *p*, graças a dificuldade em se estabelecer um equilíbrio entre uma alta transmitância óptica e alta condutividade elétrica por meio de uma dopagem ou de defeitos na estrutura da rede; O aumento de uma propriedade ocorre em detrimento da outra, como por exemplo, o CuScO_2 . Puro, esse material é altamente transparente e isolante, mas que dopado com oxigênio aumenta a condutividade e reduz a transparência [2].

Segundo Kawazoe et al. [6], este comportamento para os TCO's tipo *p* decorre da estrutura eletrônica dos óxidos que tendem a ter o pico da banda de valência fortemente localizado, ou seja, a banda de valência apresenta uma curvatura extremamente elevada e consequentemente com uma maior massa efetiva. Isto traduz-se em uma baixa mobilidade para os buracos ($\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e a necessidade de uma grande concentração de buracos para uma condutividade apreciável. Portanto, ao contrário dos tipos *n*, o número de TCOs tipo *p* não é tão vasto e que justifica as poucas referências na literatura.

2.3 O Óxido de Níquel (NiO)

O óxido níquel é um dos óxidos de metais de transição mais estudados, ao lado dos óxidos de ferro, zinco e cobre. A motivação destes estudos está relacionado às propriedades opticoelétricas, antiferromagnéticas, eletrocromicas, além de uma excelente durabilidade e estabilidade eletroquímica. Essa característica o torna muito atrativo para aplicações tecnológicas, tais como sensores de gás e fotodetectores, agente catalisador, cátodos de baterias, materiais cerâmicos, materiais magnéticos, heterojunções n-p, eletrodo transparente, agente bactericida, entre outras [7]-[13]. Em muitas destas aplicações o NiO aparece na forma de um filme fino semitransparente, cujas as características apresentadas são influenciadas pelo método de deposição utilizado e pelo processo de crescimento destes filmes.

2.3.1 Propriedades Estruturais

A fórmula mineralógica do NiO é a bunsenita, composto bastante raro descoberto em 1858 pelo químico alemão R. W. E. Bunsen. Este mineral tem como características formas octaédrica, cubica ou dodecaédrica, e coloração “verde-escuro”. A estrutura cristalina para o NiO foi estudada por Sasaki et al [14] e indicaram um arranjo do tipo NaCl (cúbica de corpo centrado) na temperatura ambiente com grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e parâmetro de rede $a = 4,178 \text{ \AA}$. O NiO tem para a sua célula unitária o volume $V = 72,87 \text{ \AA}^3$ e densidade $d = 6,81 \text{ g/cm}^3$. As reflexões para padrão de raios X do NiO são observadas apenas acima de 35° , com maior intensidade para a família de planos (200) e diminuindo para os planos (111), (220), (311) e (222) respectivamente (figura 1). Opticamente, o NiO é uma estrutura isotrópica, isto é, não apresenta uma direção preferencial para a trajetória da luz, e tem um índice de refração $n=2,37$.

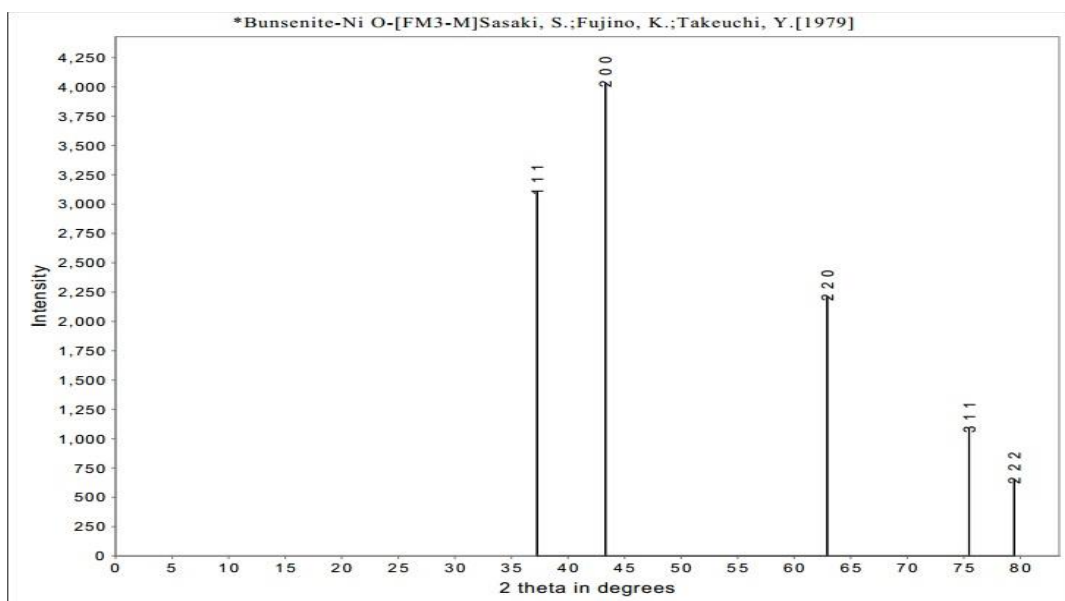


Figura 1. Padrão de raios X de NiO, ICSD 9866.

Em geral, os filmes finos de NiO apresentam uma texturização, orientação preferencial, na estrutura cristalina dos filmes. Esse fenômeno caracteriza-se pelo crescimento das amostras em uma direção específica e muitas vezes ocorre devido a um favorecimento energético da superfície sobre a qual o filme é depositado. Verifica-se também, para uma grande maioria de casos, que esta orientação preferencial corresponde àquela perpendicular a superfície do substrato. No caso do NiO, a texturização ocorre no plano (111).

2.3.2 Propriedades Ópticas e Elétricas

O NiO apresenta diferentes características ópticas e elétricas devido às variações em sua estequiometria. Toma-se por exemplo filmes com a razão Ni e O 1:1. Nesse caso, os cristais de NiO são isolantes perfeitos com uma resistividade de $10^{13} \Omega\text{cm}$ a temperatura ambiente. Já as suas formas não estequiométricas apresentam um aumento de condutividade, sendo então uma das formas utilizadas para variar as suas propriedades elétricas.

Um outro modo de modificar as propriedades é via dopagem por íons monovalentes como o Li^{+1} ou Au^{+1} , onde o átomo dopante substitui algum átomo de níquel em sua posição na rede facilitando o transporte dos buracos. Outra forma consiste na mudança dos métodos e condições de deposição empregados para inserir defeitos microestruturais na rede, como vacâncias de níquel ou com excesso de oxigênio intersticial para promover uma oxidação dos íons Ni^{+2} em Ni^{+3} [15]. Em todas as tentativas o objetivo é poder reduzir a resistividade do NiO assegurando-se um menor tamanho do seu *band gap* visando as suas aplicações como TCO's.

Em contrapartida, a presença de íons Ni^{+3} por diminuir a resistividade, além do estreitamento do *gap* de energia implica também em uma diminuição na transmitância dos filmes. Segundo consta na literatura, as maiores transmitâncias registrados, que são um pouco acima de 80%, chegam a decair até 30%, pois na presença daqueles íons os filmes já começam a absorver o *spectrum* na região do visível por volta dos 400nm.

Na literatura, as características dos filmes estão fortemente ligadas as técnicas de deposição empregada (tabela 1) encontram-se alguns valores de transmitância, *band gap* e resistividade para os filmes finos de NiO e algumas técnicas comumente empregas.

Tabela 1. Características ópticas e elétricas dos filmes de NiO em relação a técnica de deposição [7]-[16].

FILMES	TÉC. DEPOSIÇÃO	TRANSMITÂNCIA (%)	Eg (eV)	RESISTIVIDADE (Ωcm)
NiO	<i>e-BEAM</i>	50	3,77	1,88E-01
NiO	<i>PAD</i>	95	3,71	117,5
NiO	<i>reactivesputtering</i>	80	3,5	SEM MEDIDA
NiO	<i>Magnetronsputtering</i>	48	3,53	SEM MEDIDA
NiO	<i>sol-gel</i>	80	3,48	9,0×E+5
NiO	<i>spray pirólise</i>	40	3,58	1,0×E+4

2.4 Técnica Spray Pirólise

Com um número bastante diversificado de técnicas de deposição de filmes, a escolha daquela mais adequada é estritamente dependente das vantagens e facilidade de operação do equipamento em função das propriedades obtidas. As técnicas de deposição se classificam como deposição física a vapor ou deposição química a vapor. Nesta o crescimento dos filmes ocorre após a reação de decomposição de reagentes químicos, já naquela o crescimento é por meio do transporte de material que constituirá o filme.

Para o NiO a bibliografia confirma a utilização de inúmeras técnicas de síntese do filme, onde as mais comuns são por *sputtering* e suas modificações como *magnetron* [9] ou *reactive* [10], sol-gel [7], *e-Beam* [13], PAD (deposição assistida por polímero) [16], evaporação térmica e *spray* pirólise [13]. Esta última, já vem sendo utilizada para depositar filmes de NiO desde meados da década de 90 [17], e seu uso é vantajoso por também poder fornecer o material na forma de pó, pela fácil reprodutibilidade e baixo custo de manutenção do equipamento de deposição e pela qualidade das estruturas formadas [18].

A técnica *spray* pirólise é bastante versátil para a obtenção de pós e deposição de filmes de óxidos metálicos. Além disso, pode ser usada para realizar revestimentos devido a possibilidade de controle dos parâmetros de deposição e ao baixo custo associado a seu aparato instrumental. A técnica resume-se na decomposição de uma solução precursora, na qual o soluto é um sal, atomizada sobre um substrato aquecido. Assim, o tipo de sal, a temperatura de deposição, o fluxo de deposição e a distância do atomizador ao substrato devem ser considerados como parâmetros quando se emprega essa técnica [18].

2.4.1 Parâmetros de Deposição

Temperatura

A temperatura é o parâmetro mais importante da técnica de *spray* pirólise. Ela é responsável por reger a nucleação e crescimento dos filmes, além de influenciar no tamanho, velocidade e decomposição das gotículas incidentes sobre o substrato pelo atomizador [18]. Para valores baixos de temperatura, as gotículas depositadas são muito úmidas e seu processo de evaporação acaba por formar no filme tensões superficiais que originam trincas na superfície do filme. Já em temperaturas elevadas, parte do solvente das gotículas evapora antes de chegarem ao substrato levando a decomposição das partículas a formarem um filme rugoso e denso. Contudo, a temperatura de deposição encontra-se sujeita ao tipo de sal usado na solução

para a obtenção do filme. Se usadas temperaturas muito altas, os filmes podem ser densos com partículas incorporadas a superfície ou simplesmente obter a formação de pó.

Tipo de sal

O tipo de sal a compor a solução precursora é importante para a técnica de Spray. Em geral, opta-se por reagentes que sejam solúvel em álcoois ou água e que na temperatura de deposição possam decompor-se em um óxido [18]. Assim, os tipos mais usados são os cloretos, nitratos e sais orgânicos.

Os cloretos e os nitratos são os mais usados por serem solúveis em água e etanol. Em contrapartida, os cloretos são muito tóxicos e as chances de se contaminar a estrutura do filme com resquício de cloro são altas dificultando a cristalização do material. Também, com o passar do tempo, acabam por danificar o equipamento. Sendo assim, uma alternativa mais viável aos cloretos é o uso dos nitratos. Na literatura é comum encontrar estudos específicos sobre qual ou quais os sais favorecem a formação de um filme de um determinado óxido [19]-[21].

Fluxo

O fluxo de deposição é essencial para o controle da quantidade e velocidade das gotículas incidentes no substrato e influenciando na morfologia dos filmes [18]. Ele depende de outros parâmetros de deposição como a temperatura e distância do atomizador ao substrato, porém seu valor deve ser mantido próximo àquele em que filmes aderentes já são obtidos.

Distância do atomizador ao substrato

No sistema de spray, a distância do atomizador ao substrato depende do atomizador e do fluxo e da temperatura de deposição, pois a evaporação do solvente da gotícula deve iniciar-se antes de sua chegada a superfície do substrato [18]. Se o atomizador estiver muito distante, partículas sólidas incorporam-se à superfície do filme, do contrário, para distâncias curtas, o solvente pode não evaporar completamente formando filmes trincados ou compostos não aderentes.

Crescimento do filme

O processo de obtenção de material por meio da técnica *spray* pirólise divide-se em três partes: atomização da solução, transporte do aerossol e a decomposição da solução precursora [22].

A atomização se inicia com o arraste da solução precursora por meio do ar comprimido que utiliza o ar em alta velocidade para produzir o aerossol. A solução precursora arrastada em uma corrente de ar é cisalhada em microgotículas ao atravessar o bico que direciona o jato para o substrato aquecido [22].

Uma vez em seu percurso até o substrato, as gotículas estão sujeitas a um gradiente de temperatura que acarreta em sua evaporação. Tal gradiente aponta na direção do substrato e deve ser suficiente para que o vapor da gotícula alcance o substrato e permita a formação do filme. Em contrapartida, há uma força de resistência associada àquele gradiente denominada força termoforética [22]. Esta força, de sentido contrário ao fluxo do spray, empurra as gotículas para longe do substrato originando as gotas ventadas que espalham o material. O crescimento do filme ocorre quando essas gotas passam muito próximas a superfície aquecida (figura 2). É nesta etapa que o solvente da solução se evapora e permite que apenas o vapor do soluto alcance o substrato para formar filmes densos [22].

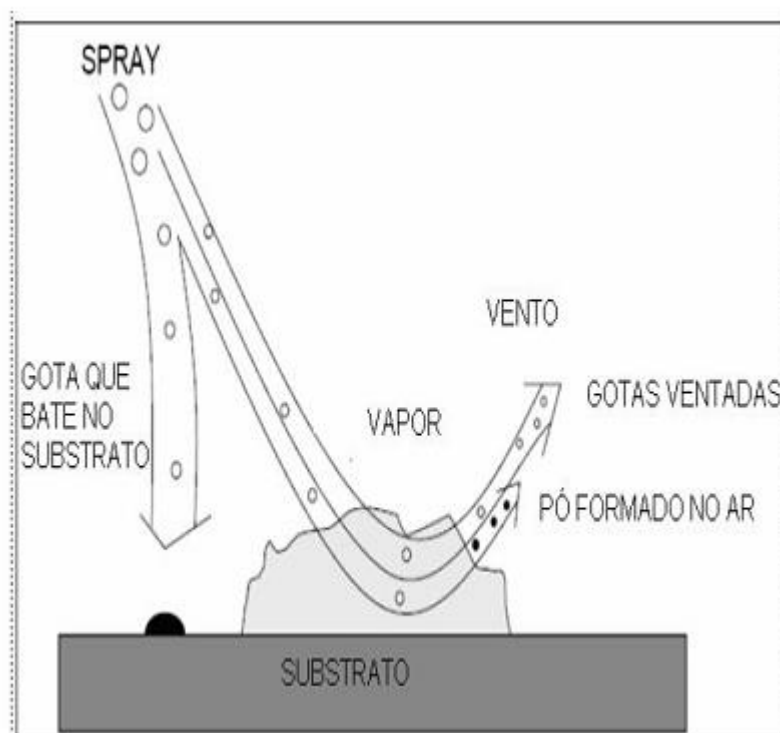


Figura 2. Modelo de crescimento do filme pela técnica *spray* pirólise [21]

No substrato, o vapor do soluto começa a decompor-se gerando como produtos um ácido, em forma gasosa que escape para atmosfera, e um óxido, na forma de um filme fino.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e parâmetros de deposição

O arranjo experimental para deposição por *spray* pirólise é simples e barato, motivo pelo qual se observa na literatura um número razoável de configurações artesanais em diversos laboratórios. Os equipamentos podem, inclusive, serem construídos para infraestruturas ou necessidades específicas. Neste trabalho a configuração adotada para deposição dos filmes de NiO é a mesma elaborada por Andrade Neves [22] e consiste em uma chapa térmica, atomizador e um sistema para transporte do aerosol (figura 3).

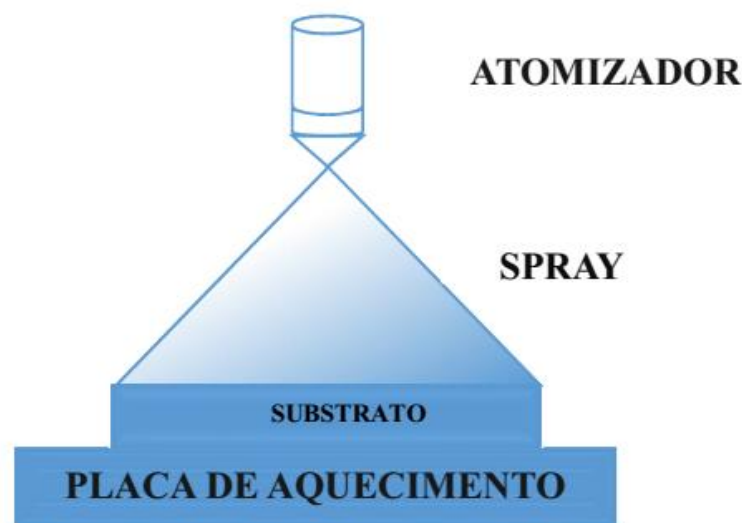


Figura 3. Ilustração do aparato de deposição [22].

Os filmes podem ser depositados sobre quaisquer substratos previamente aquecidos sobre uma chapa térmica. Na maioria dos registros, os substratos usados são sólidos amorfos (vidro). A literatura também registra o uso de monocristais de silício [23] e FTO (óxido de estanho dopado com flúor) [24] como substratos para crescer filmes epitaxiais para obter monocristais de NiO, ou para reduzir os efeitos da texturização. Foram utilizados substratos de lâminas de vidro de dimensões $3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$. Os substratos foram lavados com detergente e água corrente, e passaram por um banho ultrassônico com água destilada, depois com álcool e, por último, com acetona, para remoção de resíduos orgânicos e minerais na sua superfície. Uma pistola térmica a 60°C foi usada para secar os substratos.

Os substratos foram colocados no centro da superfície de uma chapa térmica e cobertos com uma máscara de alumínio delimitando a região para deposição do filme a uma circunferência com $1,5\text{ cm}$ de diâmetro. Em seguida centraliza-se o atomizador uma distância

de 12 cm de altura de modo que o spray incida perpendicularmente no substrato. Esta configuração é feita a temperatura ambiente do laboratório para, então, ligar-se a chapa térmica, com 490° C indicados no visor. Após uma hora de aquecimento, a temperatura é aferida na interface chapa-substrato com o auxílio de um termopar, que registra 450 ± 5 °C.

Durante a deposição, a vazão empregada foi de 2 L/min a uma pressão de 3 bar. O volume depositado foi de 15 mL de solução, consistida em água destilada como solvente e cloreto de níquel e sacarose nas concentrações de 200×10^{-3} mol/L e $0-10 \times 10^{-3}$ mol/L, respectivamente (tabela 2).

Tabela 2. Medidas de concentração e massa dos reagentes.

AMOSTRAS	Conc. de NiCl_2 ($\times 10^{-3}$ mol/L)	Conc. de Sacarose ($\times 10^{-3}$ mol/L)
SC00	200	00
SC01		01
SC02		02
SC05		05
SC10		10

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Difração de Raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda no intervalo de 10^{-2} a 10^2 Å, associado a fótons com energia entre 3 e 8 keV, que podem ser gerados pela colisão de elétrons altamente energético com um alvo metálico, por exemplo. Foram descobertos no final do século XIX pelo físico alemão W.C. Röntgen [27] que, após a realização de uma série de experimentos, descreveu as propriedades da radiação de tubos catódicos como sua propagação em linha reta que lhe permitia formar sombras, a capacidade de penetrar grandes espessuras, não responder a campos magnéticos e serem capazes de impressionar chapas fotográficas. Contudo Röntgen não foi capaz de verificar as propriedades ondulatórias dos raios-X.

O passo significativo foi dado quase vinte anos depois dos estudos de Röntgen por Laue e Bragg, cada um à sua maneira, ao formularem uma explicação para o processo de espalhamento destes raios em um arranjo periódico, este é o fenômeno da difração de raios X [28]. Para Laue, o cristal consiste de objetos microscópicos (íons ou átomos) inteiramente idênticos que podiam espalhar a radiação incidente em todas as direções, onde apenas naquelas em que a interferência fosse construtiva resultaria em um pico dentro do padrão de difração.

Bragg, por sua vez, partiu de duas condições *a priori* na sua formulação: a reflexão dos raios incidentes deve ser especular e que os raios refletidos dos planos que constituem o cristal devem interferir construtivamente. Da figura 4, pode-se analisar a estrutura do cristal.

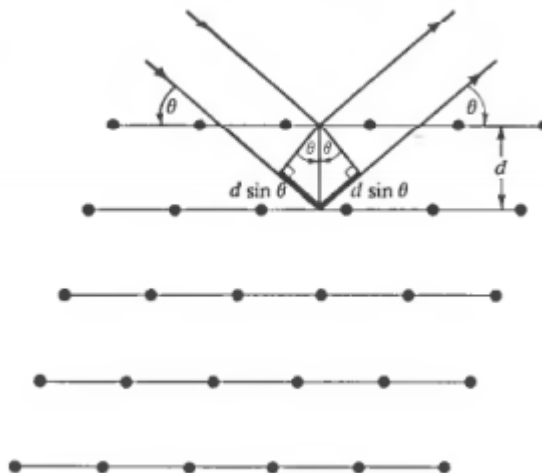


Figura 4. Difração de Raios-X por uma estrutura cristalina segundo Bragg [27].

As linhas horizontais com pontilhados representam uma família de planos da rede formados pelas espécies atômicas ou moleculares do material e igualmente espaçados por uma distância d . Como a reflexão deve ser especular, o ângulo de incidência θ é igual ao ângulo de reflexão do feixe de raios-X com comprimento de onda λ . Estas grandezas estão relacionadas ao fenômeno de difração pela equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Em que a interferência construtiva da radiação é possível se a diferença de caminhos entre os planos for um número inteiro n de comprimentos de onda.

Mesmo que abordem a difração de raios-X sobre condições diferentes, as formulações descritas anteriormente podem ser equivalentes se vistas a partir do espaço de fase dos vetores de onda \mathbf{k} dos raios como visto em [28]. A partir daí a difração de raios torna-se uma importante ferramenta no estudo de estruturas cristalinas, sua composição química e medidas do tamanho da partícula por exemplo.

Neste trabalho, o difratômetro da marca PANanalytical EMPYREAN foi usado para obtenção dos padrões esteve configurado na geometria Bragg-Bretano, como indica a figura 5. O modo de coleta dos dados foi contínuo com um tempo por passo de 0,02s no intervalo 2θ de 25° - 75° .

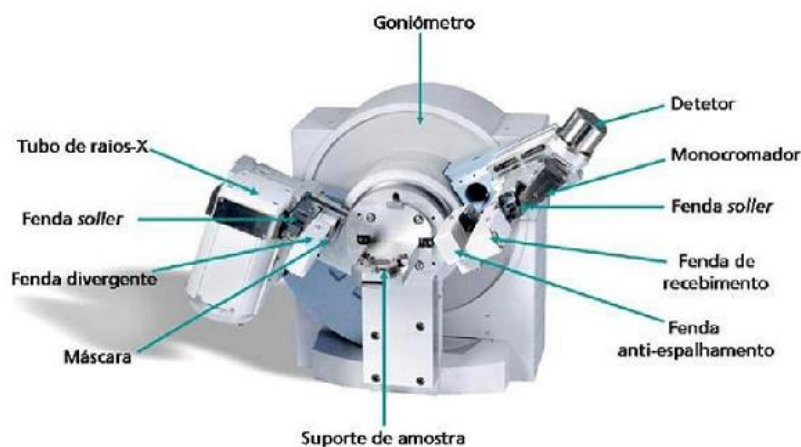


Figura 5. Goniômetro na configuração Bragg-Bretano

As estimativas do tamanho de grão foram feitas a partir da equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ e β corresponde a largura a meia altura do pico de difração obtido na medida.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta bastante poderosa para análise de morfologia das superfícies [29]-[31]. Em filmes, ela pode fornecer informações importantes que possibilitem o entendimento sobre seu processo de produção e crescimento. Para tanto, um microscópio eletrônico faz uso de um feixe de elétrons cujo diâmetro é extremamente pequeno, da ordem de nanômetros, para observação da superfície da amostra. A motivação para o uso de elétrons na obtenção de imagens baseia-se nas relações de dualidade onda-partícula propostas por de Broglie, onde os elétrons teriam comprimentos de onda curtíssimos para energias extremamente altas. Desta forma pode-se aumentar a resolução, isto é, a riqueza de detalhes de uma imagem, até 1 nm. A figura 6 traz um esboço dos componentes do microscópio eletrônico.

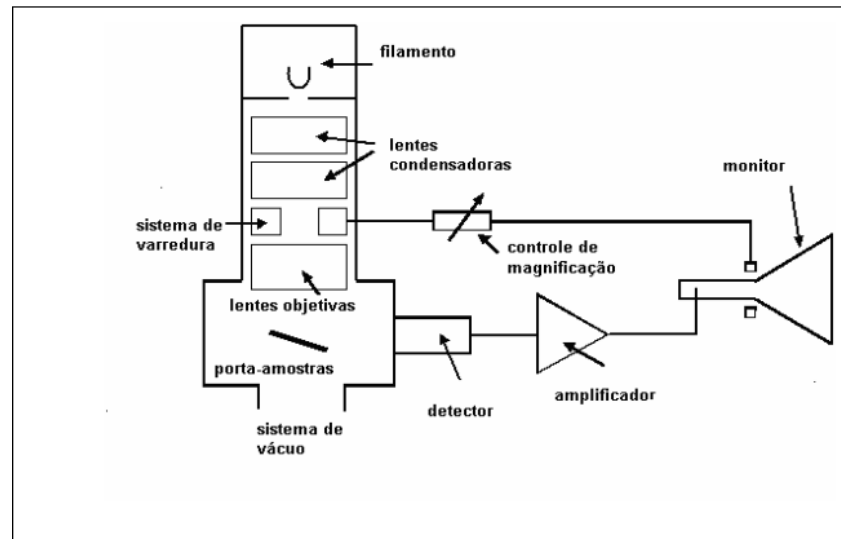


Figura 6. Representação do Microscópio Eletrônico de Varredura [29].

O princípio de funcionamento do MEV parte da utilização de um feixe de elétrons obtidos pela emissão termiônica de um filamento de tungstênio ou hexaboreto de lantânio, acelerado pelo campo elétrico de um cátodo e um anodo mantidos em uma voltagem entre 1 a 30 kV e colimados por lentes eletromagnéticas para percorrer a superfície da amostra. As lentes eletromagnéticas constituem-se em um conjunto de bobinas, em que a corrente que as circula tem sua intensidade controlada pelo operador, e são responsáveis pelo diâmetro do feixe e sua movimentação ao longo da varredura [29, 30]. O conjunto de filamento, cátodo e ânodo formam o *canhão eletrônico* e junto às lentes eletromagnéticas compõem a coluna óptico-eletrônica do equipamento. Os elétrons do feixe incidente são conhecidos como *elétrons primários* [30].

A *câmara da amostra* é o local onde insere-se a amostra a ser analisada, mantido a vácuo para evitar a oxidação do equipamento e a contaminação da superfície da amostra. É no interior da câmara que o feixe interage com a amostra e termina por arrancar elétrons de sua superfície que têm energia muito pequena, menor que 50 eV, e são denominados *elétrons secundários*, os responsáveis pela formação da imagem com alta resolução na maioria dos equipamentos [29]-[31]. Resultam ainda das interações com o feixe emissões de camadas mais profundas da amostra gerando a formação de raios-X e *elétrons Auger* que complementam as informações da superfície da amostra sobre as suas características químicas.

Por último, um conjunto de *detectores* encarrega-se de coletar os elétrons emitidos pela amostra e encaminhar as informações para um sistema de exibição e registro dos dados. Há um detector para cada tipo de elétron que ajudam a separar as informações da morfologia, topografia e composição.

Neste trabalho as análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura JSM-7500F pertencente ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano-UFS). Este aparelho permite uma resolução de 0,6 até 1,4 nm com magnificação de 25 a 1.000.000 de vezes para uma voltagem de 0,1 a 30 kV (fig.8).



Figura 7. Microscópio Eletrônico de Varredura no CMNano-UFS.

3.2.3 Espectroscopia UV-vis

A técnica de espectroscopia UV-vis nos permite conhecer quais as características ópticas de algum composto realizando-se medidas de transmissão ou absorção em que estes correspondem a processos ópticos muito simples decorrentes da interação do feixe de luz com a matéria.

Na transmissão o raio de luz incidente tem sua velocidade de propagação reduzido pelo material que atravessa e uma mudança de direção nas interfaces do material como mostrado pela lei de Snell. Contudo a intensidade do feixe luminoso não diminui na refração. Já na absorção, quando as frequências de vibração dos átomos entram em ressonância com a frequência da luz durante a sua propagação, parte da intensidade é absorvida para que ocorra a promoção eletrônica naqueles átomos. A quantidade de luz não absorvida é então transmitida, pode-se medir então a transmissão [32].

Absorção e transmissão relacionam-se por meio da equação (4), em que a quantidade de luz absorvida corresponde a uma diferença entre os logaritmos das intensidades incidente (I_0) e transmitida (I) [33]:

$$A = -\log T, \text{ onde } T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

Onde comumente se expressa a transmissão em termos de porcentagem.

As medidas de absorbância são extremamente importantes por permitirem estimar o *band gap* de energia. Isto é possível, pois a transição eletrônica pode ser de forma *direta* ou *indireta*. Como a luz pode ser descrita em termos de partículas que transportam energia, os fótons, ao incidir numa banda de energia mais baixa, os elétrons são capazes de ir para uma banda mais energética se a energia do fóton for igual ou maior ao espaço intermediário entre bandas, equação (4):

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (5)$$

Onde E_f é a energia do estado final do elétron, E_i a energia inicial e $\hbar\omega$ a energia do fóton absorvido.

Num diagrama Energia E – vetor de onda k para um sólido relacionando a transições dentro da zona de Brillouin, se o elétron sai da banda de valência para banda de condução vazia ou semipreenchida sem variar k , diz-se que ocorreu uma transição *direta*, em que a energia do *gap* (E_g) equivale a energia do fóton absorvido:

$$E_g = \hbar\omega \quad (6)$$

Quando o fóton absorvido, além de promover a transição do elétron, cria vibrações na rede, ou seja, o surgimento de fônons variando o valor final de k , ocorre uma transição *indireta*. Assim,

$$\hbar\omega = E_g + \hbar q \quad (7)$$

Onde q é a frequência de oscilação do fônon.

Num espectrômetro a medida da banda de transmissão, a transmitância, e do pico de absorção, a absorbância, é feita variando-se o comprimento de onda da luz incidente ao invés da sua frequência. O comprimento de onda λ é então determinado experimentalmente a partir dos gráficos sendo referido como comprimento de corte, aquela para o qual há absorção ou queda de transmissão por parte da amostra.

Neste trabalho fez-se uso do espectrofotômetro Cary 100 UV-vis (figura 8) constituído de duas fontes de luz: a *deuterium arc clamp* para fornecer os comprimentos de onda na região do ultravioleta e uma lâmpada de tungstênio-halogênio para o comprimento na região visível; um dispositivo de dispersão para selecionar o comprimento de onda incidente; um porta amostras e um detector para medir a intensidade da radiação transmitida/absorvida.

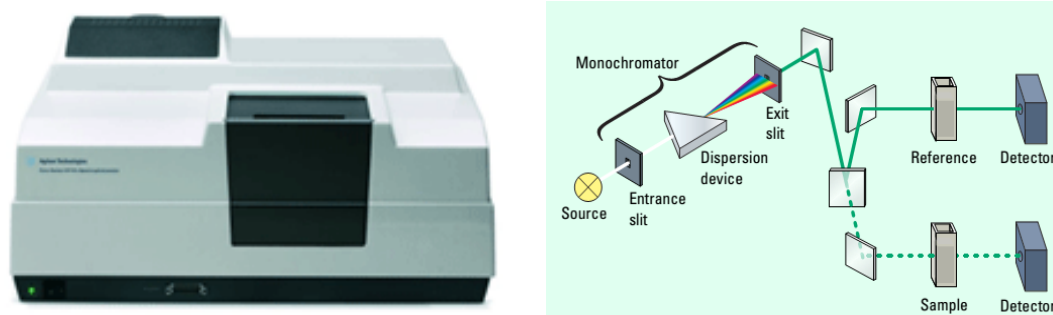


Figura 8. Espectrofotômetro Cary 100 usado nas medidas de transmitância e absorbância. Esquema dos componentes e funcionamento da medida da referência ou branco tomada para calibrar o equipamento com as características do solvente ou substrato.

Antes de efetuar a medida das amostras, toma-se o branco para realizar a calibração do equipamento. O branco depende da espécie analisada, se for uma solução o branco será o solvente, no caso de filmes, o branco corresponde ao substrato sobre o qual foi depositado. Para a absorbância ele é nulo e na transmitância 100%. O intervalo de comprimento de ondas adotado foi de 800 a 300 nm, com passo de 1 nm em 0,1s.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como mencionado inicialmente a aplicação de filmes de óxidos condutores e transparente em dispositivos tecnológicos depende da transmitância óptica na região do visível e da condutividade elétrica. Atualmente, um dos desafios para os filmes semicondutores tipo *p* empregados para esse fim, é torná-lo transparente o suficiente sem ter que aumentar consideravelmente a resistividade. Como discutido anteriormente, os filmes de NiO apresentam este duplo desafio, aumentar a condutividade, e aumentar transparência. Ambas as propriedades, elétrica e óptica, estão ligadas a variações da microestrutura, composição, cristalinidade e concentração de defeitos no material. Sabe-se que todas essas propriedades podem ser modificadas, ou controladas, modificando o método de obtenção do material, no caso a técnica de deposição. Além disso, sabe-se que os reagentes são fundamentais na formação do filme, visto que a interação entre eles pode modificar a cinética de reação e em combinação com a temperatura de obtenção pode avançar ou atrasar etapas de deposição. Associe também o fato de que o ambiente e as condições de deposição também alteram as propriedades dos filmes, principalmente o fator temperatura que pode afetar quando se muda tanto o processamento quanto o tratamento térmico.

Todos esses fatores são capazes de modificar o tamanho de grão, a textura, espessura, cristalinidade e defeitos estruturais no material. Por outro lado, essas modificações são decisivas na definição das propriedades de mobilidade eletrônica (condutividade) e transparência do material [2]. Entretanto, a literatura ainda é muito confusa em tentar definir as contribuições de cada um desses parâmetros físicos nas propriedades do filme de óxido de níquel voltados a aplicações como TCO, visto que a variação de um deles implica também na mudança de um ou outro parâmetro também. Por exemplo, sabe-se que a evolução da textura do NiO é governada pelo tamanho de grão e cristalinidade. Entretanto, Chen e colaboradores [35], ao estudar filmes depositados por pulverização catódica (*sputtering*), apesar de comprovar a ligação destes efeitos, apenas conseguiram alterações nas propriedades elétricas em condições específicas de deposição (para potência de 200 W). Para a transmitância nenhuma alteração ocorreu. Reguig et al [33] apresentaram resultados que indicaram que a diminuição do coeficiente de texturização na direção [111] é acompanhada por um aumento da condutividade do material, entretanto também é acompanhada de uma mudança no tipo de semicondutor do tipo-p para tipo-n e de espessura.

Os recentes sucessos com o uso de sacarose como agente quelante [22], principalmente como um precursor capaz de modificar a orientação preferencial do sistema [22], torna este reagente como promissor nas modificações das propriedades dos filmes de NiO. Os filmes de NiO obtidos por spray pirólise, utilizando a sacarose, foram depositados a 450 °C, com variações no processamento e tratamento térmicos utilizados. A tabela 3 apresenta as variações.

Tabela 3. Conjunto de amostras trabalhadas.

PROCESSAMENTO TÉRMICO T = 450 °C	TRATAMENTO TÉRMICO	CODIFICAÇÃO
Rápido (<i>Quenching</i>)	Sem tratamento	Q0
	1 h	Q1
Lento (<i>Annealing</i>)	Sem tratamento	A0
	1h	A1

Os processamentos térmicos referem-se a forma de resfriamento que os filmes foram submetidos uma vez que todo o volume de solução empregado foi depositado. O processamento rápido ou *quenching* significa que, após a deposição, o filme é removido imediatamente da chapa térmica a 450° C e colocado a temperatura ambiente experimentando, assim, um choque térmico. Por sua vez, o resfriamento lento ou *annealing* significa uma diminuição gradativa da temperatura, neste caso a partir de 450° C, até a temperatura ambiente.

Além disso, o tratamento térmico, isto é, o mantimento de um material sobre certa temperatura (maior, menor ou igual àquela de processamento térmico) durante um intervalo de tempo qualquer, também foi empregado após a deposição [34]. As temperaturas de tratamento para os filmes de NiO foram as mesmas de deposição, ou seja, 450° C. A aplicação do *annealing* com tratamentos térmicos são comumente empregados, pois favorecem o desenvolvimento dos estádios de crescimento do filme e reduz o número de defeitos estruturais e morfológicos no material [34].

Na tabela 3 também é apresentada uma precodificação para identificar como as condições de obtenção dos filmes. Por exemplo, Q1, indica que o filme foi tratado termicamente por uma hora após a deposição, e em seguida foi rapidamente resfriado ao ar após tratamento.

As variações no tratamento da amostra foram feitas para amostra com e sem sacarose. As seções seguintes discutem primeiramente os resultados para os filmes sem sacarose e por último discutem os resultados de cada uma das quatro condições de deposição com a variação da concentração de sacarose.

4.1 Filmes sem sacarose

A figura 11 apresenta os padrões de raios-X para o conjunto de filmes obtidos por spray pirólise. Os filmes foram nomeados com o intuito de identificar o processamento térmico: letra A para o resfriamento lento (*annealing*) e Q para resfriamento rápido (*quenching*), 1 para o tratamento térmico de uma hora e 0 para filmes sem tratamento.

As medidas foram feitas utilizando a geometria Bragg-Bretano entre os ângulos de 25 a 70° (2 θ). As reflexões observadas apresentam uma relação entre as intensidades dos planos diferente dos observados nos padrões ICSD (fig.9). Os resultados para todas as amostras mostram uma orientação preferencial na direção (111). Essa orientação observada nas amostras está de acordo com os registros de filmes de NiO obtidos por spray pirólise [16]-[20].

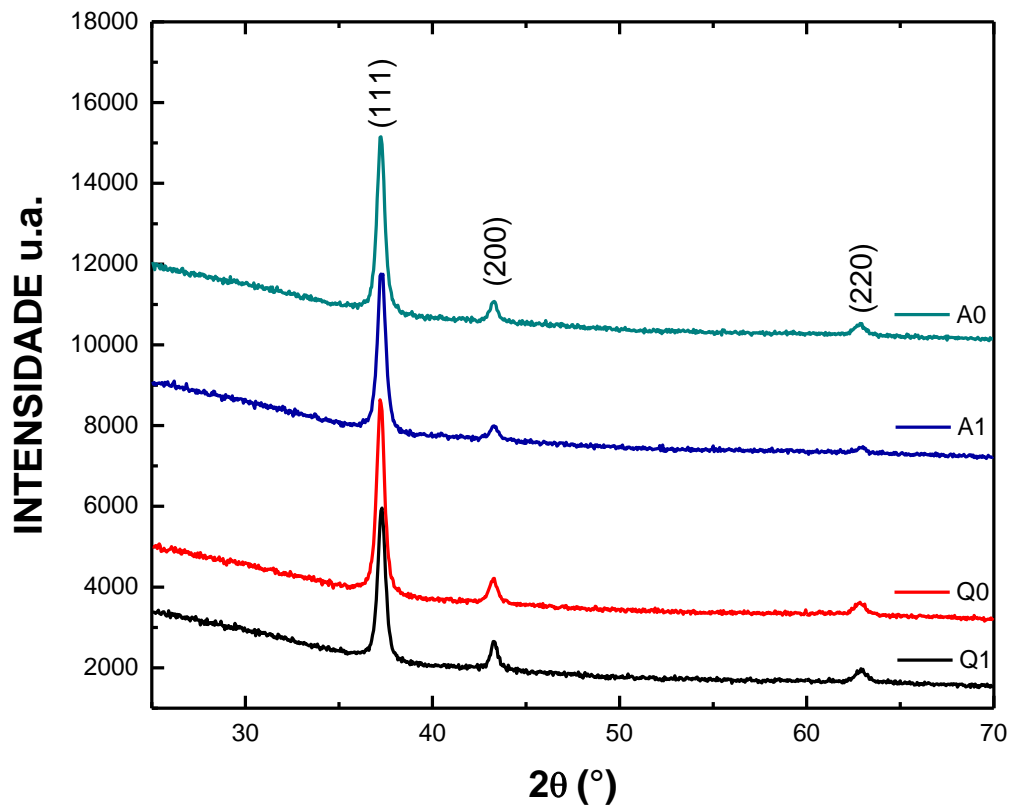


Figura 9. Padrão de Raios X para filmes de NiO com diferentes processamentos e tratamentos térmicos.

Para identificar se havia alguma mudança significativa na orientação preferencial da amostra com a variação de processamento e tratamento térmico, o grau de orientação preferencial ou coeficiente de texturização das amostras foi calculado usando a equação 8 [26]:

$$F_{(hhh)} = \frac{\sum_{h=1,2} I_{(hhh)} / I_{0(hhh)}}{\sum_{hkl} I_{(hkl)} / I_{0(hkl)}} \quad (8)$$

Onde I representa a intensidade dos picos no filme e I_0 a intensidade dos picos referentes ao padrão de pó obtido no banco de dados ICSD

Na tabela 4, encontram-se os resultados das intensidades relativas dos filmes finos de NiO sem sacarose e os do padrão de NiO. Percebe-se que os grãos crescem orientados ao longo da direção (111) e que $F_{(111)}$ tem valor médio de 84%, apesar dos resfriamentos mais rápidos ficarem um pouco acima da média.

Tabela 4. Grau de cristalinidade para o conjunto sem sacarose.

FILMES	INTENSIDADES RELATIVAS		
	$I(111)/I_0(111)$	$I(200)/I_0(200)$	$I(220)/I_0(220)$
A0	0,7855	0,1290	0,1004
A1	1,0152	0,1086	0,0765
Q0	0,8288	0,0606	0,0554
Q1	0,9286	0,0948	0,0274
	COEFICIENTE DE TEXTURIZAÇÃO $F(hkl)$		
	$F(111)$	$F(200)$	$F(220)$
A0	0,77	0,13	0,10
A1	0,85	0,09	0,06
Q0	0,88	0,06	0,06
Q1	0,88	0,09	0,03

Os resultados confirmam que as amostras são orientadas na direção (111). Conforme pode ser visto na tabela 5, as mudanças no grau de orientação preferencial não foram muito significativas. As amostras resfriadas rapidamente não alteram em nada a texturização, mantendo o valor de $F_{(111)}$ em 0,88.

As amostras resfriadas lentamente apresentavam valores 0,77 para A0 e 0,85 para A1, indicando que o tratamento térmico em uma hora melhorou sensivelmente a orientação preferencial, possivelmente, um maior tempo na temperatura de deposição favoreceu o crescimento do filme ao longo do plano cristalino (111) em detrimento dos demais planos. A figura 10 mostra a predominância da texturização em (111) ao comparar os valores de $F_{(111)}$ e $F_{(200)}$.

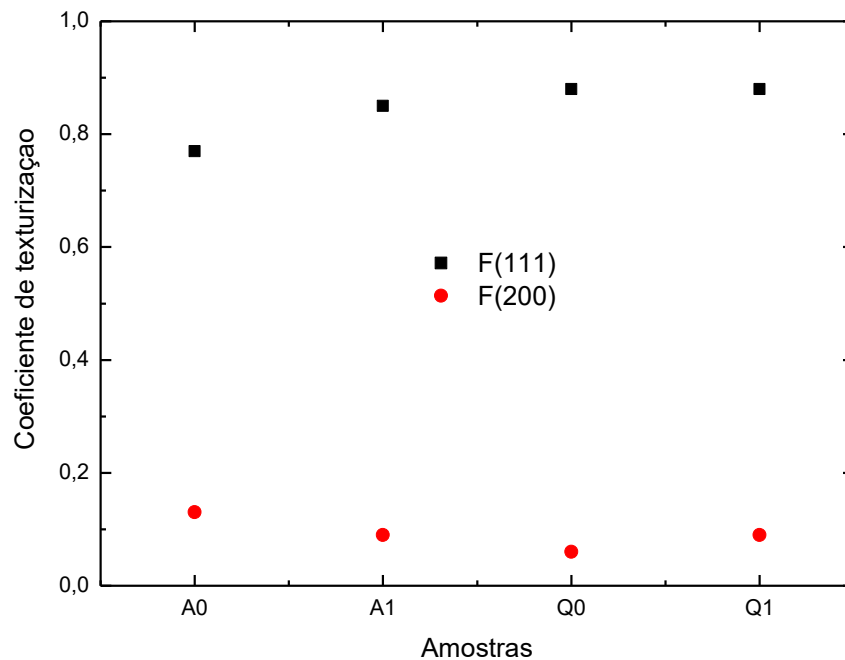


Figura 10. Grau de orientação preferencial para filmes de NiO em função aos coeficientes F(111) e F(200).

Através dos padrões de raios-X também foi possível, usando a equação de Scherrer, estimar o valor do tamanho de grão da amostra (tabela 5) baseados no plano com pico mais intenso, neste caso, aquele ao longo de (111). Os valores da largura a meia altura (β) foram obtidos a partir de forma manual para cada amostra. Os cálculos mostram que as variações nos tamanhos de grão também não foram muito significativas.

A maior mudança ocorreu entre as amostras com resfriamento lento. Nessas, o tratamento térmico na amostra resfriada lentamente provocou um encolhimento do grão de aproximadamente 16% em relação a amostra sem tratamento. Com as amostras resfriadas rapidamente, houve aumento de 10% com o tratamento térmico.

Tabela 5. Tamanho de grão para os filmes sem sacarose.

FILMES	β (111)	D(nm)
Q0	0,48	19,4
Q1	0,44	21,3
A0	0,44	21,1
A1	0,51	17,8

As imagens de microscopia para os filmes de NiO possibilitam uma análise de como o processamento e tratamento térmico tende a influenciar no tamanho e formato do grão. As micrografias dividem em três grupos de imagens com resoluções de 10 e 100 nm e 1 μ m das superfícies das amostras.

Na figura 11, estão dispostas as imagens com resolução de 10 nm para as amostras. Partindo de Q0, observa-se as características morfológicas dos filmes Q1 a direita e A0 e A1 logo abaixo.

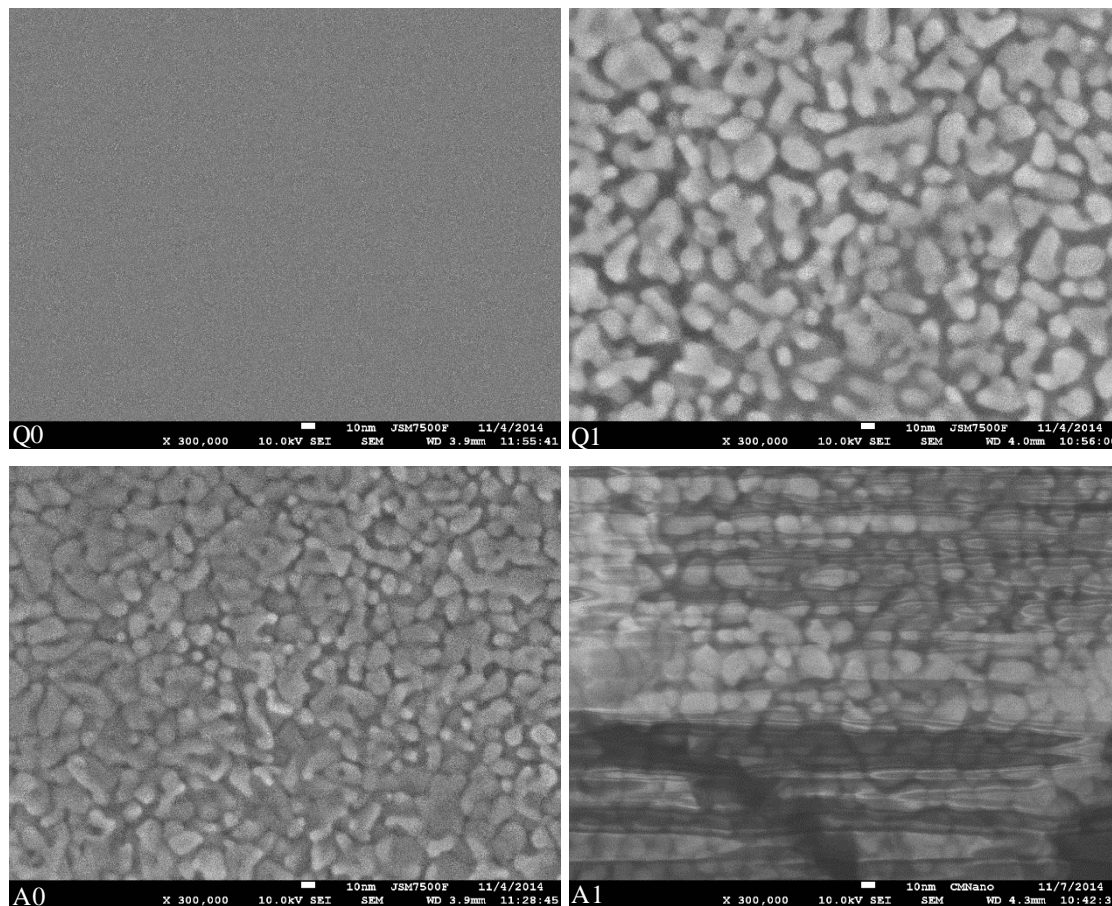


Figura 11. Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com diferentes tratamentos térmicos.

A partir das micrografias da figura 11, percebe-se que a morfologia de Q1 e A0 são muito parecidas, como nas análises de DRX, em ambas os grãos tem contorno nítido e com uma aparência coalescida. Q1 e A0 se assemelham quanto a porosidade apresentada em sua superfície. As imagens para A1 não forneceram qualquer visualização de superfície com nitidez, mas ainda assim, o que se vê em A1, é a formação de aglomerados sobre uma superfície mais densa.

Na figura 12, analisando as micrografias com resolução de 1 μ m, observa-se que A1 e Q0 têm em suas superfícies partículas agregadas. Em Q0 o comportamento magnético delas é bem evidente nas manchas que deixam na imagem. Seu tamanho e formato são variados.

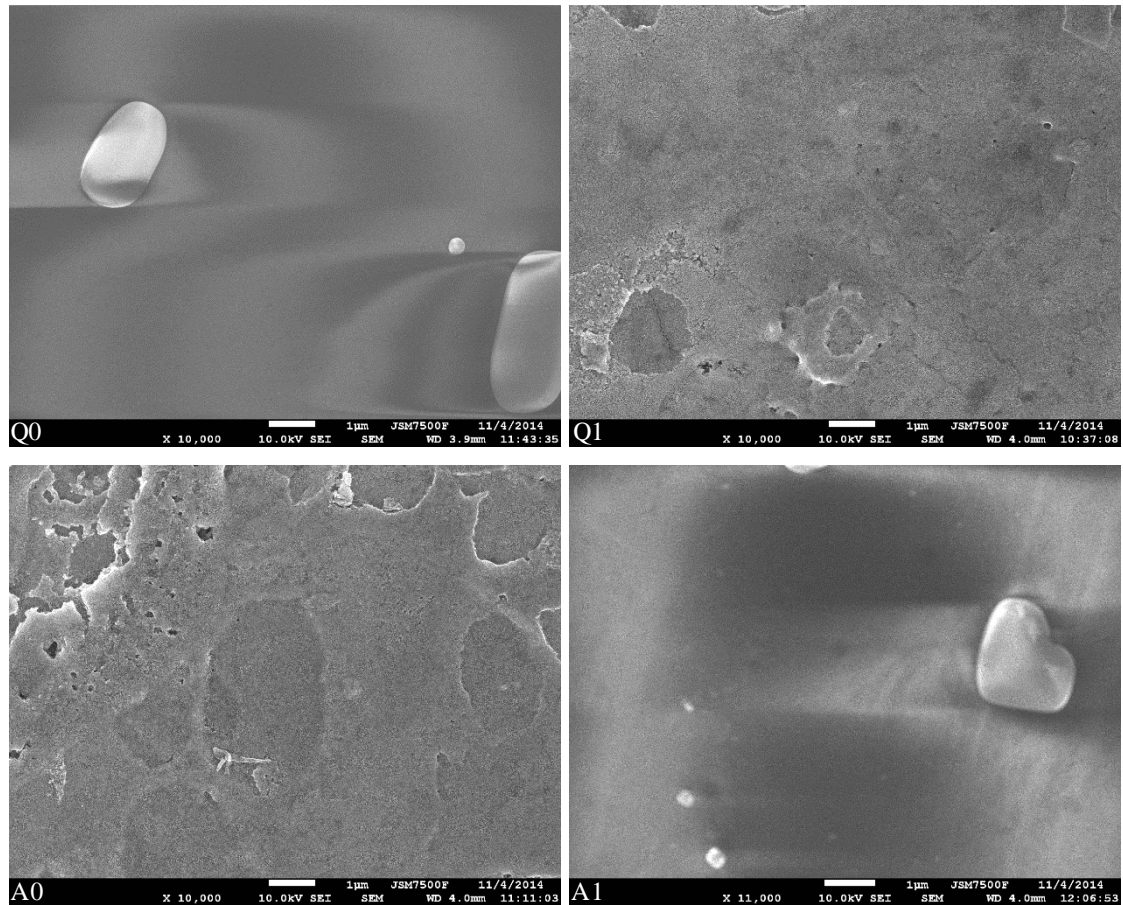


Figura 12. Micrografias com 1µm de resolução para os filmes de NiO.

As superfícies de A0 e Q1 são semelhantes, mas em A0 percebe-se a formação de regiões com um acúmulo maior de material depositado parecendo ilhas. Em algumas bordas, as fronteiras parecem indicar que a superfície se encontra em níveis diferentes. Para Q1 a superfície está mais homogênea.

Pode-se considerar que as superfícies de Q0 e A1 são filmes densos e lisos, mas a interação magnética que a amostra apresenta com o feixe não possibilita a visualização de qualquer grão do filme.

Com 100 nm de resolução (fig.13), as superfícies de todas as amostras são homogêneas em larga escala, mantendo uma uniformidade para os filmes. Percebe-se aqui que os filmes Q0 e A1 são bastante densos e lisos, diferente dos filmes A0 e Q1 que têm superfícies rugosas.

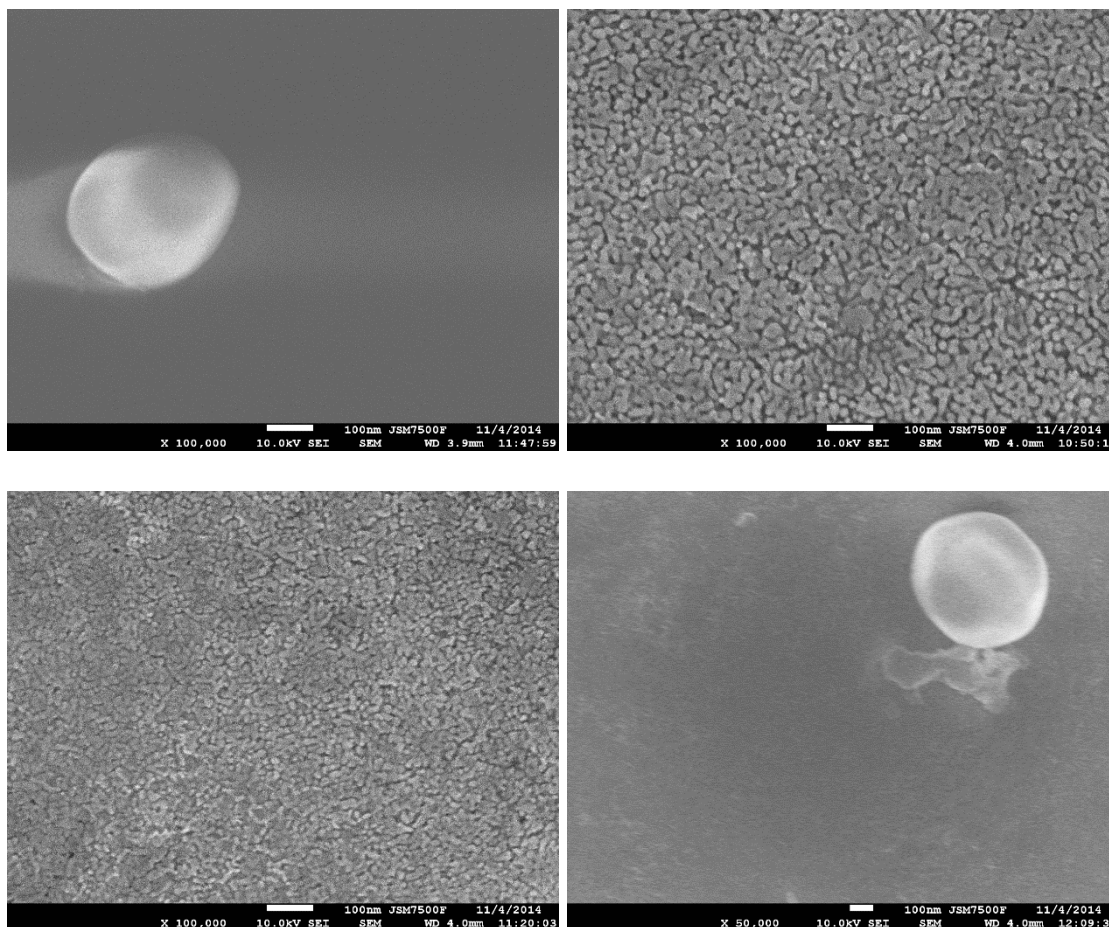


Figura 13. Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO.

As microscopias acima dão uma idéia do efeito do tratamento térmico e processamentos térmicos nos filmes. Em Q0 (19,4 nm) o filme apresenta-se denso, sendo inclusive, difícil a estimativa do tamanho de grão através das imagens. Entretanto um tratamento térmico nestes filmes permitiu que os filmes se tornassem mais porosos (Q1).

Este é processo não esperado, pois deveria ocorrer uma densificação da superfície. Esse resultado pode ser uma indicação de que os processos de decomposição podem não ter se completado na fase de deposição, e que a evaporação dos gases pós deposição podem levar a formação de um filme mais poroso.

Contudo, nos filmes com resfriamento lento observa-se que o tratamento térmico deixou o filme mais denso, indicando que a porosidade pôde ser eliminada. A mudança na morfologia de Q0 para A0 pode ser justificada também pela decomposição dos reagentes pós deposição.

Na figura 14 tem-se as medidas de transmitância dos filmes de NiO em função do processamento e tratamento térmico.

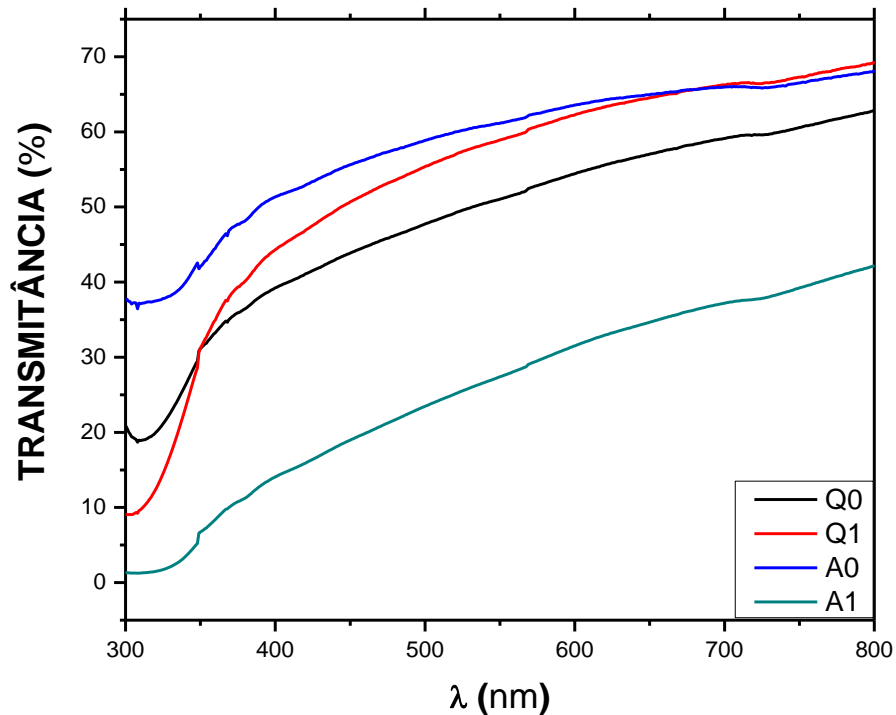


Figura 14. Medidas de transmitância para os filmes de NiO em função do tratamento térmico.

Percebe-se a partir dos resultados que Q1 e A0 obtiveram resultados aproximados, por volta de 45%, enquanto que as curvas de Q0 e, principalmente, A1 decrescem rapidamente desde a região do visível com valores de 30 e 10%. Patel *et al.* [13] e Patil *et al.* [15] afirmam que a diminuição na transmitância é decorrente da formação de íons Ni^{+3} devido ao excesso de oxigênio ou vacâncias de níquel na estrutura cristalina.

Os resultados comparados com a literatura mostram-se aproximados, para Ismail *et al.* [12] os filmes de NiO obtidos por spray pirólise estiveram aproximados em 50%, em [16] a média foi de 40%. Em outras técnicas de deposição como *sputtering* [11] ou *eBEAM* [13], as transmitâncias ficam entre 80 e 60%. Outros trabalhos optam pela espectroscopia FTIR comumente.

A partir dos resultados de absorvância óptica, os *band gaps* dos filmes de óxido de níquel foram estimados considerando os comprimentos de onda em que se inicia a transição eletrônica entre as bandas de valência e condução.

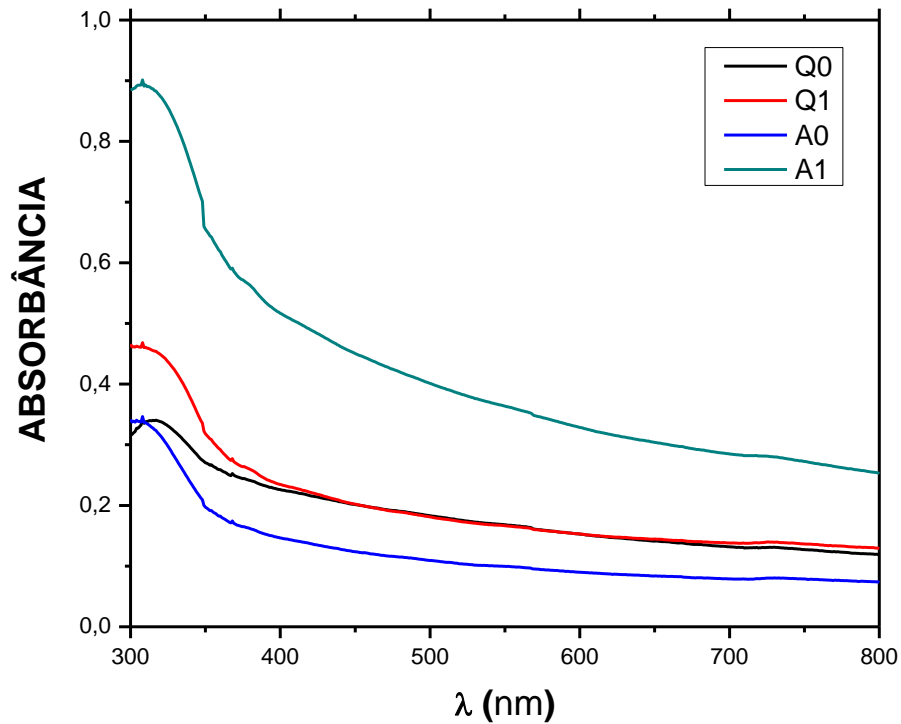


Figura 15. Medidas de absorvância para os filmes de NiO em função do tratamento térmico.

Como a medida de absorvância corresponde ao inverso da transmitância de uma amostra, eq.(3), torna-se esperado que A1 apresente o resultado mais intenso, traduzindo-se no menor valor do *band gap* para essa amostra (tabela 6).

Tabela 6. Valores para o *band gap* em função do tratamento térmico dos filmes de NiO.

AMOSTRA	λ (nm)	Eg (eV)
Q0	350,0	3,54
Q1	374,6	3,31
A0	346,6	3,58
A1	379,4	3,27

Os resultados expostos na tabela mostram que os processamentos e tratamento térmico tendem a reduzir a largura do *band gap*.

4.2 Filmes com sacarose

Nos sistemas químicos, é bastante comum que, além de reagentes com íons precursores, outros reagentes sejam acrescentados em solução com o objetivo de modificar o pH, aumentar a cinética da reação, diminuir temperatura de evaporação, complexar íons, etc. É assim, por exemplo, com o uso de agentes quelantes que atuam como complexantes para ligação do cátion com o oxigênio, ou que acelerem o processo de deposição [22]. Deste modo, pequenas quantidades de sacarose foram acrescentadas a solução precursora.

Os filmes foram agrupados em quatro conjuntos de acordo com o resfriamento e tratamento térmico que receberam após a deposição. Cada conjunto está composto de quatro amostras referentes a quantidade de sacarose empregada na solução precursora. Esta é uma maneira de visualizar as modificações estruturais e morfológicas dos filmes de NiO obtidos. A nomenclatura dos filmes é SCXX, onde SC denota a presença de sacarose e XX a concentração molar com que foi empregada, sendo 1,2,5 ou 10 mM. Assim, SC1 refere-se a um filme de NiO cuja solução precursora continha 1 mM de sacarose acrescentada.

4.2.1 Quenching sem tratamento

A figura 16 apresenta os padrões de raios-x para os filmes de NiO depositados com sacarose na solução precursora. Pode-se observar no gráfico que os filmes SC01 e SC02 apresentam uma forte texturização ao longo do plano (111) de difração semelhante aos filmes sem sacarose (SC00). O coeficiente de texturização $F(111)$ de SC01 está bem próximo ao valor de SC00 em Q0, já para SC02 existe uma diferença de aproximadamente 13% (tabela 7).

Para as maiores concentrações de sacarose, especificamente SC10, a orientação preferencial ao longo do plano (111) é atenuada e favorece um crescimento do filme ao longo do plano (200). Os coeficientes F_{hkl} para o filme SC05 não foram calculados, pois a sua estrutura parece estar no limite entre o amorfo e cristalino dificultando a sua caracterização.

Tabela 7. Intensidades relativas e coeficientes $F(hkl)$ para os padrões de difração de raios X do conjunto Q0.

FILMES	INTENSIDADES RELATIVAS		
	$I(111)/I_0(111)$	$I(200)/I_0(200)$	$I(220)/I_0(220)$
SC01	0,933334632	0,081373167	0,051604444
SC02	0,511747937	0,097781561	0,071302222
SC10	0,082302373	0,048318247	0
	COEFICIENTES DE TEXTURIZAÇÃO $F(hkl)$		
	$F(111)$	$F(200)$	$F(220)$
SC01	0,875292052	0,076312701	0,048395247
SC02	0,751651138	0,143620748	0,104728114
SC10	0,630087139	0,369912861	0

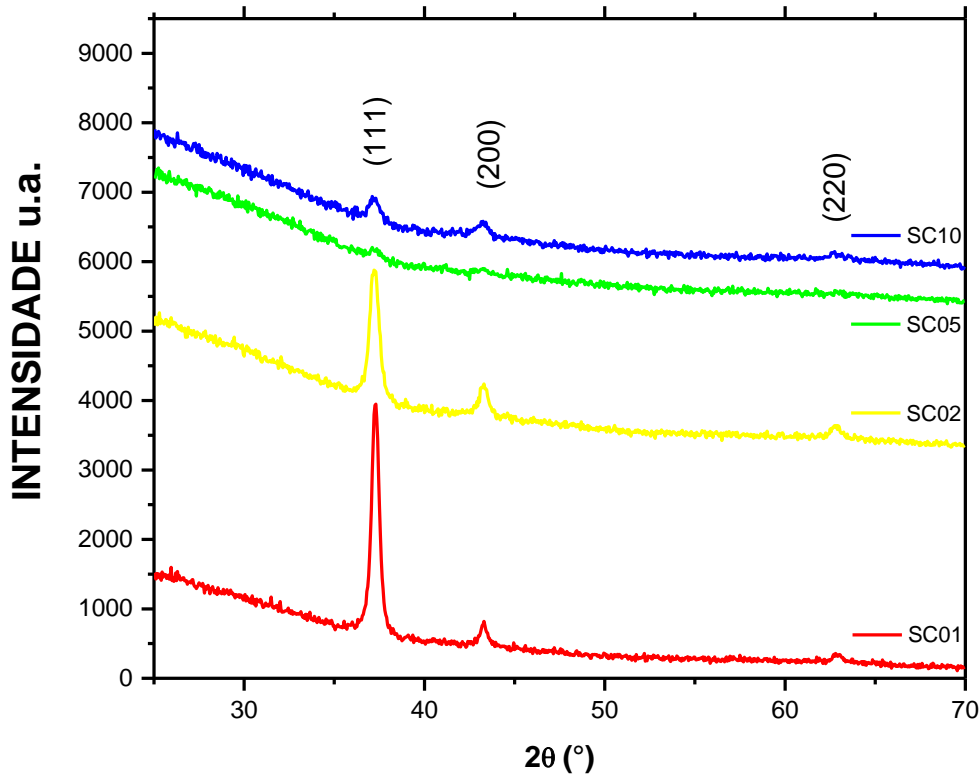


Figura 16. Padrão de Raios X para filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.

Em SC05, o filme exibe uma estrutura amorfa, mas uma cristalina em SC10. Em SC10, os filmes apresentam uma redução na texturização de quase 50% quando comparados os coeficientes de texturização para essa amostra entre si. Na tabela 9 encontram-se os valores para as intensidades relativas e coeficientes de texturização do grupo Q0. Percebe-se que, sob um mesmo processamento térmico, o grau de orientação preferencial dos filmes diminui diante do aumento da concentração de sacarose. No plano (111), a diminuição de I/I_0 é muito rápida de SC01 a SC10.

Na figura 17, tem-se uma visão geral do efeito da texturização em relação a concentração de sacarose a partir do cálculo dos coeficientes F_{hkl} a partir da equação (8). Percebe-se que a estrutura cristalina tende a perder a orientação preferencial ao longo do plano (111) de forma moderada. Reguig *et al.* [26] apontam que essa redução indica um aumento na espessura dos filmes como resposta a variação de concentração na solução precursora mantendo fixo o volume depositado.

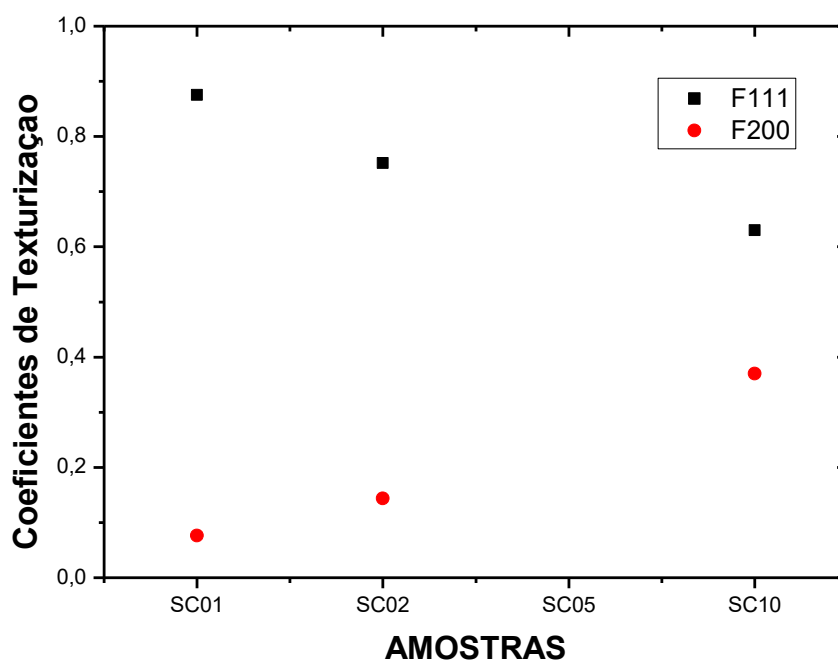


Figura 17. Grau de orientação preferencial para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.

A estimativa do tamanho de grão D para o conjunto Q0 dos filmes com sacarose pode ser vista na tabela 8. Mais uma vez, SC00 e SC01 apresentaram semelhanças com um tamanho aproximado de grãos em 19,0 nm, embora a medida de largura à meia altura de SC01 aponte um maior grau de cristalinidade em relação a SC00. Para as demais amostras, nas quais aumentou-se a concentração de sacarose, os tamanhos de grãos começam a diminuir até 11,2 nm para SC10.

Tabela 8. Tamanho de grão para os filmes com sacarose do conjunto Q0.

CONJUNTO	FILMES	β (111)	D(nm)
<i>Quenching 00h</i>	SC01	0,24	19,2
	SC02	0,55	16,5
	SC10	0,39	11,2

Dentro do conjunto *quenching* sem tramento, a estrutura cristalina dos filmes de NiO respondem a variação da sacarose empregada na deposição tanto com uma diminuição do grau de orientação preferencial como no tamanho de grão. Contudo, SC05 são filmes amorfos dentro do conjunto, resultado bastante incomum para o composto a partir da técnica spray pirólise. Na literatura, apenas Puspharajah *et al.* [17] obtiveram films amorfos de NiO, quando dopados por lítio, pela técnica.

As análises das imagens de microscopia para o conjunto Q0 mostram que efeitos morfológicos teve o acréscimo da sacarose na solução precursora na formação dos filmes.

Na figura 18, apresenta-se as micrografias das superfícies dos filmes SC01, SC02, SC05 e SC10 com uma resolução de 10 nm.

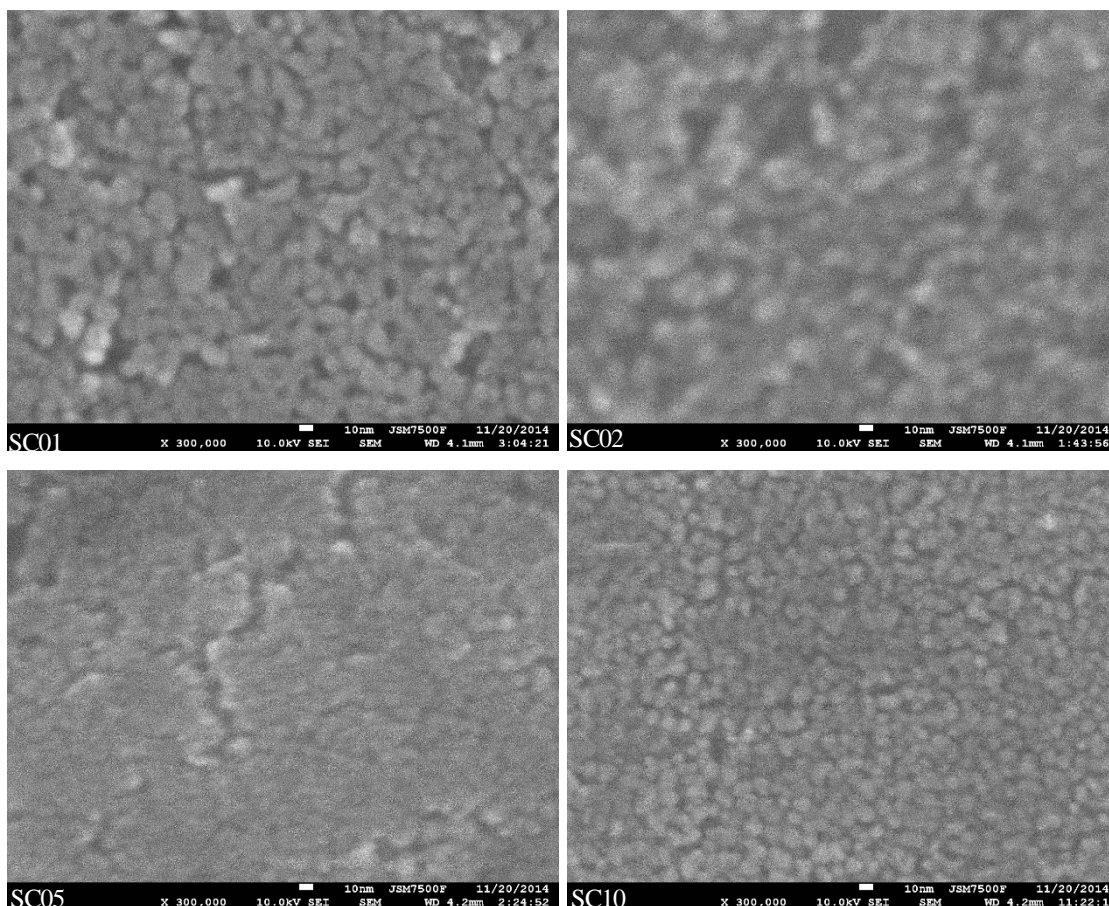


Figura 18. Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.

Percebe-se que as superfícies são compostas por grãos coalescidos em SC01 e que, frente ao aumento da concentração de sacarose, passa por uma densificação da superfície com a redução do tamanho de grão.

Na figura 19, uma resolução maior de 1 μm permite visualizar áreas maiores que fornecem pistas de como a deposição ocorre para o conjunto Q0. SC01 e SC05 apresentam trincas em suas superfícies e tendem a formar mais aglomerados. Em todos os filmes há regiões com densidades diferentes, mesmo para SC10 que tem os menores grãos (11,2 nm).

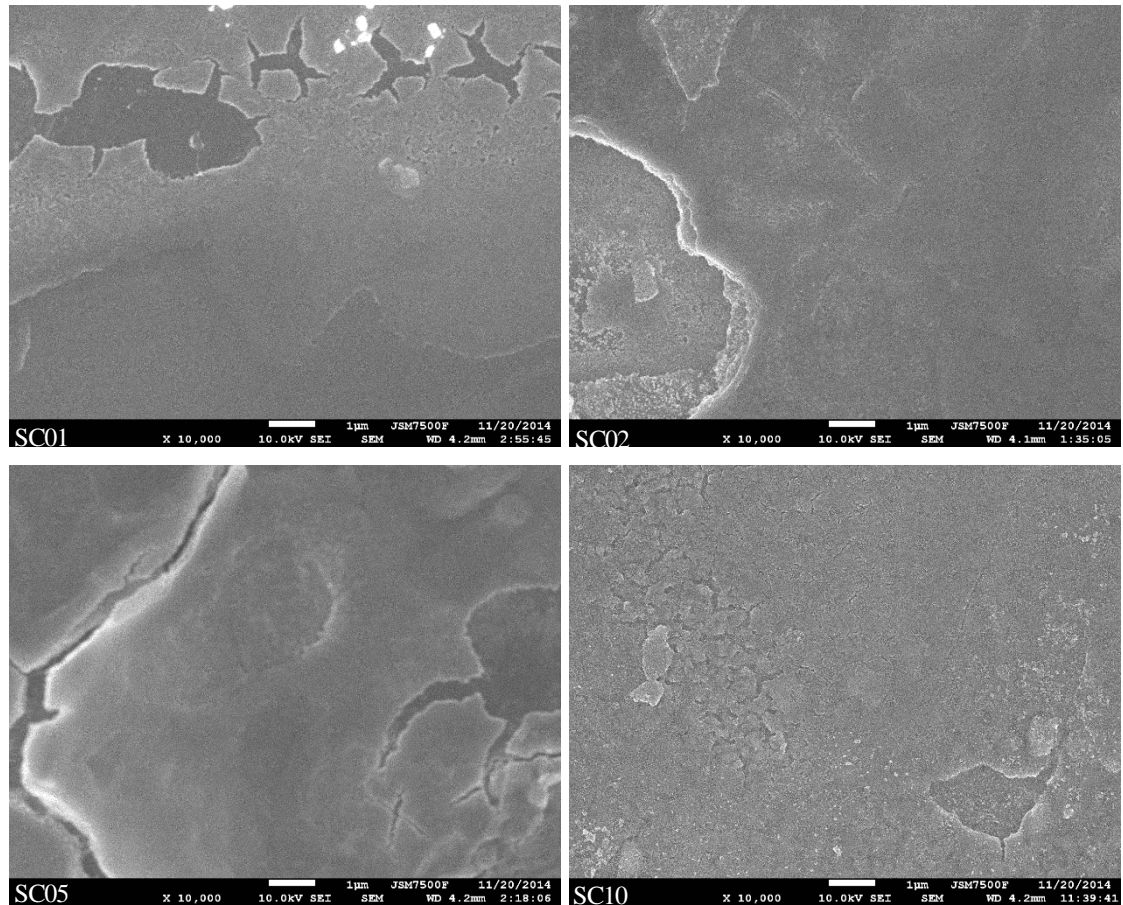


Figura 19. Micrografias com 1μm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q0.

Na figura 20, para uma resolução de 100 nm, percebe-se que o aumento da concentração de sacarose permite que o filme SC01, com uma superfície rugosa com grãos coalescidos sem forma e contorno definidos evolua para uma superfície densa com grãos arredondados e menores, SC10.

Nas concentrações intermediárias, a evolução experimenta um estágio, SC02, com aglomeração de grãos variando a densidade ao longo da superfície, seguido por um estágio com superfície sem qualquer grão nítido e com trincas, SC05.

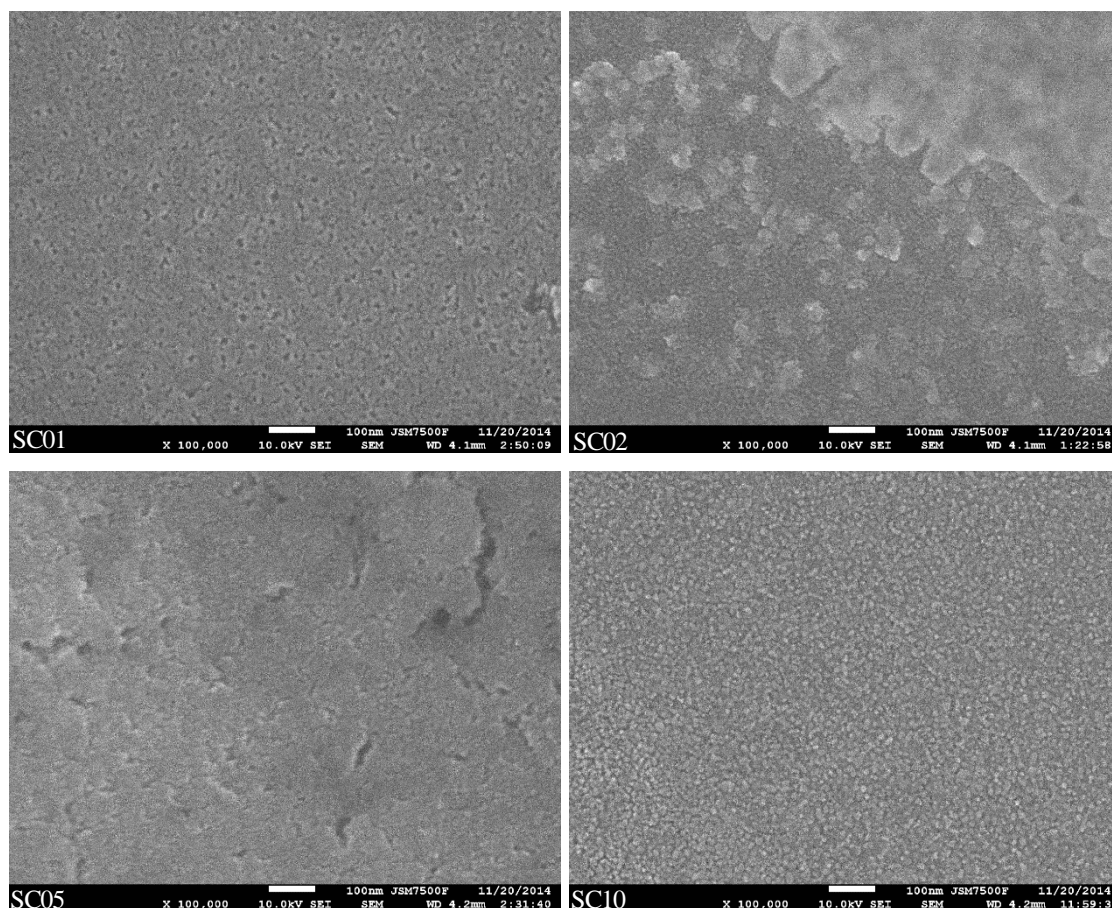


Figura 20. Micrografias com 100nm de resolução para os filmes com sacarose do conjunto Q0.

As micrografias concordam com os resultados de DRX para o conjunto Q0. Os filmes SC10 apresentam os menores tamanhos de grão, levando um aumento de densidade e maior homogeneidade da superfície se comparado com os demais. Defeitos morfológicos também se reduziram para SC10, possivelmente por contrabalancear a contaminação por parte do cloreto.

As medidas ópticas de transmitância e absorbância também indicam que a presença de um agente como a sacarose modificou as propriedades do material. A amostra SC00 apresenta uma baixa transmitância entre 30 e 40 %, já SC01 manteve o valor por volta de 60%, figura 21. SC02 e SC10 tiveram valores de 50 e 55%. Dentro do conjunto, SC05 apresentou a transmitância mais elevada com 80% aproximadamente, resultado que concorda com os filmes amorfos de NiO em [17]. Estes resultados permitem caracterizar SC05 como um filme transparente e SC01, SC02 e SC10 como filmes semitransparentes.

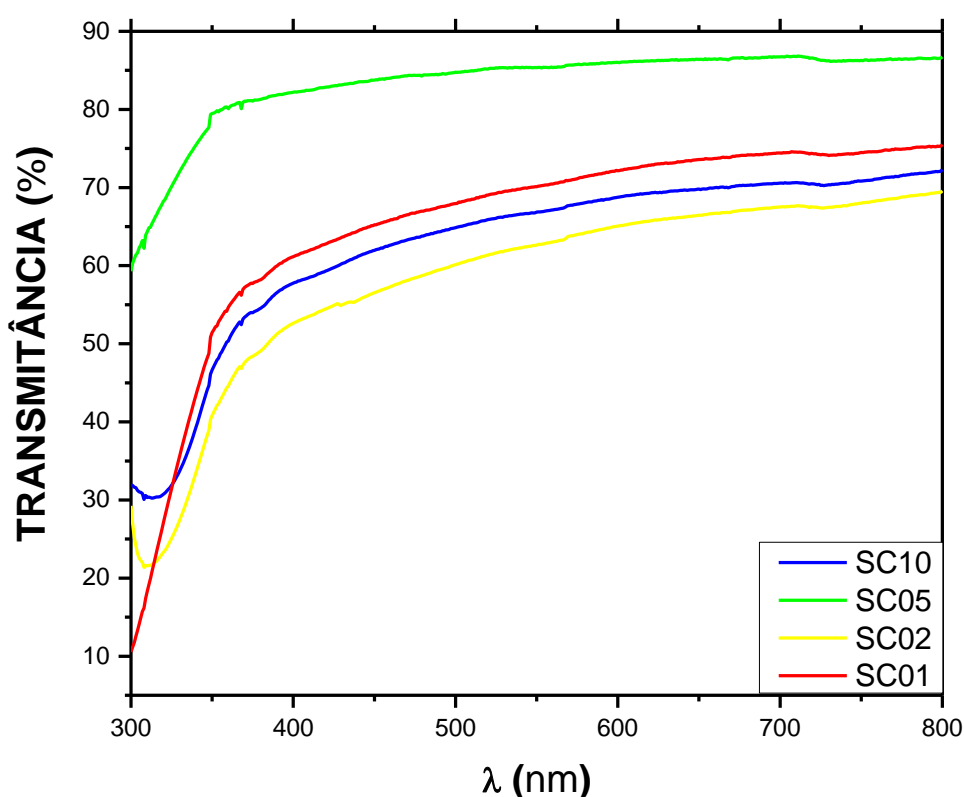


Figura 21. Medidas de transmitância para o conjunto Q0 em função da concentração de sacarose.

Apesar de parecerem flutuantes, os resultados de transmitância para o conjunto Q0 sugerem haver uma relação entre a transparência e a concentração de sacarose empregado. Se a concentração dobrar de SC01 para SC02 e SC05 para SC10 a transmitância do filme sempre reduz. Isso também pode ser um reflexo da redução da texturização de SC01 para SC02 diante do crescimento do plano (200). Isto sugere que pode haver uma dependência entre o plano de texturização e a transparência do filme.

As medidas de absorbância, figura 22, permitiram a estimativa do *band gap* para os filmes do conjunto Q0. A alta transmitância do filme SC05 implicou em uma baixa absorção

na região de comprimentos de onda maior que 350 nm. Por sua vez, SC02 apresentou a maior absorção seguido por SC10 e SC01.

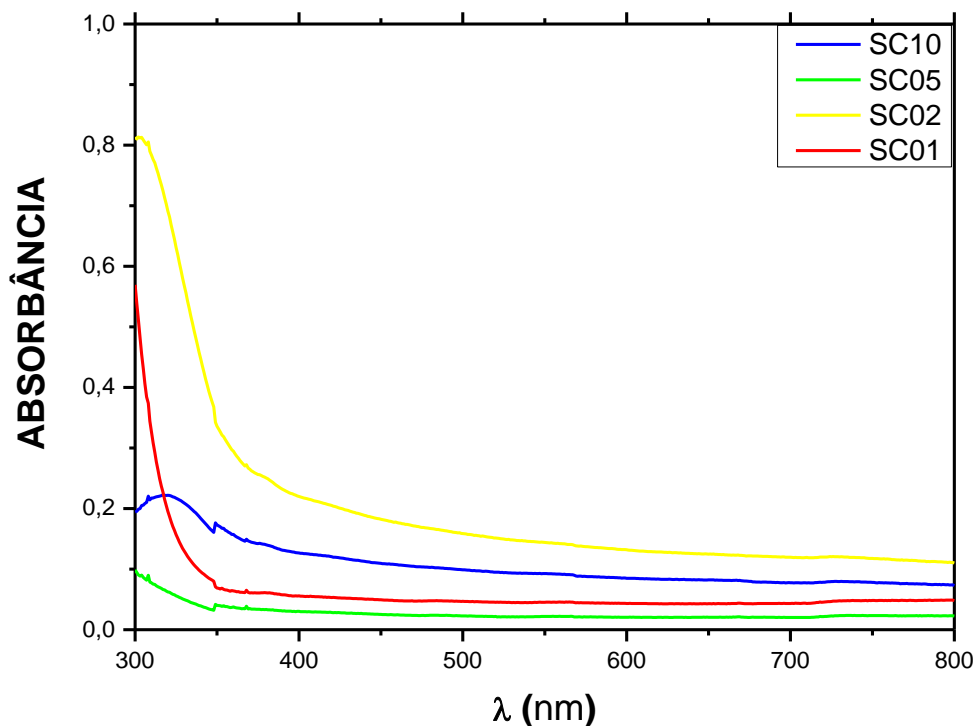


Figura 22. Medida de absorbância para filmes do conjunto Q0.

Na tabela 9, encontram-se os valores do gap de energia para o conjunto Q0. Quando comparados com o resultado de SC00, a partir da concentração de 1mM de sacarose houve um crescimento de 6% na largura do *gap*. A medida que a concentração aumenta, o que se observa é uma redução de E_g até 2,82 eV para SC10, exceto para SC05 que apresenta um valor bem próximo a 3,6 eV do NiO.

Tabela 9. Valores para o *gap* de energia das amostras com tratamento Q0.

CONJUNTO	AMOSTRAS	λ (nm)	E_g (eV)
<i>Quenching 00h</i>	SC01	326,2	3,80
	SC02	399,1	3,11
	SC05	347,9	3,57
	SC10	440,0	2,82

Para o conjunto Q0, onde os filmes estão sujeitos ao mesmo processamento térmico, percebeu-se uma dependência das propriedades do filme em resposta a variação de um reagente, a sacarose. Com apenas 1 mM de sacarose, os resultados mostram que os filmes exibem o mesmo tamanho de grão que SC00 e alterações na morfologia (grãos coalescidos) e propriedades ópticas (aumento na transmitância e no *band gap*). Aumentando-se o valor da

concentração de sacarose, os filmes começam a modificar sua estrutura cristalina com uma redução na texturização e no tamanho de grão. A redução no tamanho de grão promove uma densificação na superfície das amostras e uma diminuição na largura do *band gap*.

4.2.2 Quenching com tratamento

Ao contrário dos filmes SC00, a estrutura cristalina dos filmes depositados com sacarose na solução precursora começa a alterar-se quando se aplica um tratamento térmico de uma hora. Na figura 23 encontram-se os padrões de raios-X para o conjunto Q1, percebe-se que para o menor valor de sacarose, em SC01, a estrutura foi capaz de cristalizar ao longo de uma única direção. O mesmo ocorre para SC02, embora a intensidade do pico na direção (111) tenha sido bastante reduzida. Para as maiores concentrações de sacarose, 5 e 10 mM, que os filmes passam a exibir a texturização tão comum em outras amostras.

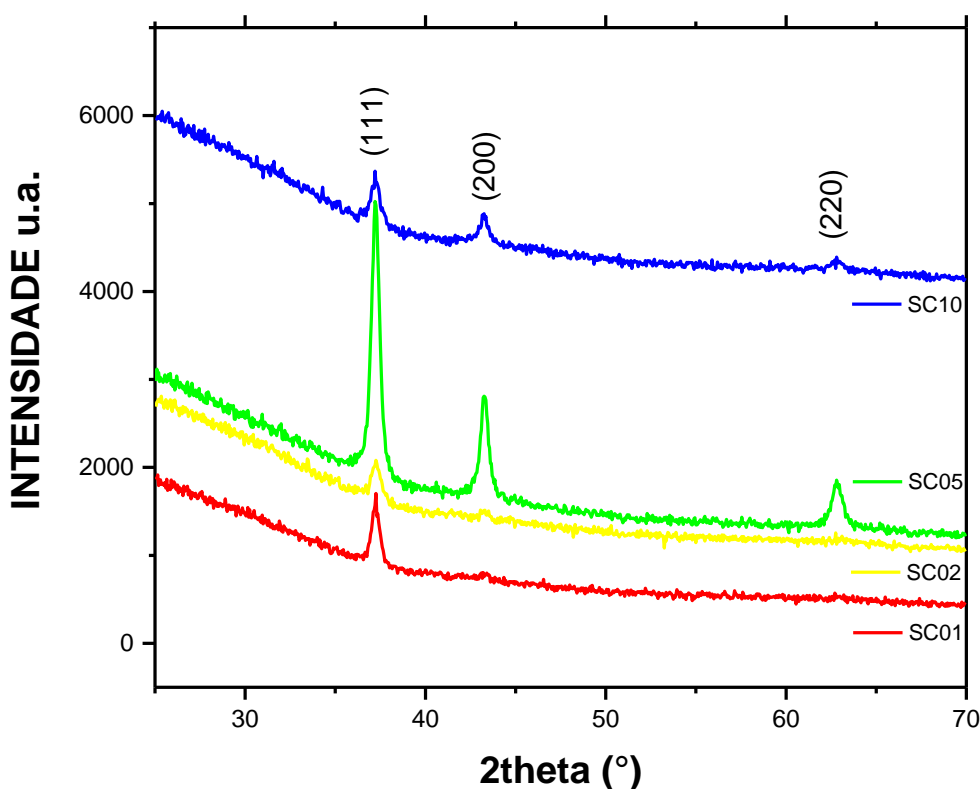


Figura 23. Padrões de DRX para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.

Na tabela 10, tem-se as medidas das intensidades relativas e coeficientes de texturização para o conjunto Q1. Apesar de estarem crescendo numa única direção, SC02 tem sua intensidade

reduzida a quase metade do valor de SC01. Em SC05, a resposta a aumento de concentração de sacarose é um pico bastante intenso no plano (111) que, em seguida, decai em SC10.

Tabela 10. Valores para as intensidade relativas e coeficientes $F(hkl)$ do conjunto Q1.

FILMES	INTENSIDADES RELATIVAS		
	$I(111)/I_o(111)$	$I(200)/I_o(200)$	$I(220)/I_o(220)$
SC01	0,181856397	0	0
SC02	0,104798837	0	0
SC05	0,843265258	0,289190018	0,245373333
SC10	0,128191709	0,071959305	0,033733333
	COEFICIENTES DE TEXTURIZAÇÃO $F(hkl)$		
	$F(111)$	$F(200)$	$F(220)$
SC01	1	0	0
SC02	1	0	0
SC05	0,612024785	0,209888237	0,178086978
SC10	0,54809871	0,30767046	0,14423083

Para o conjunto de filmes de Q1, o cálculo dos coeficientes de texturização mostra que para os filmes SC01 e SC02 são totalmente orientados no plano (111) e que a texturização tende a diminuir diante do aumento da concentração de sacarose, tabela (). Assim como em Q0, SC10 tem a menor diferença relativa. O gráfico da figura 25 permite uma comparação direta entre o GOP dos filmes.

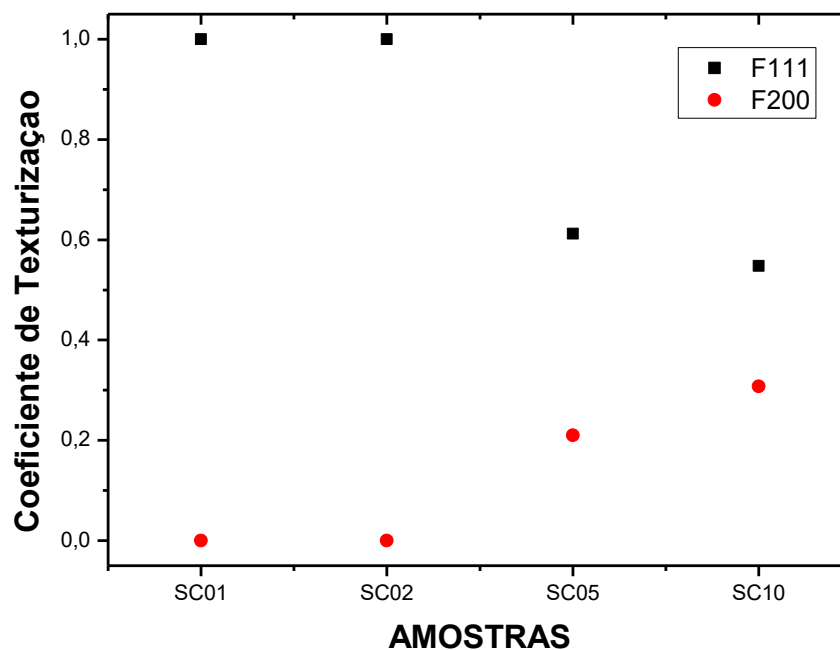


Figura 24. Grau de orientação preferencial para os filmes de NiO do conjunto Q1 com sacarose.

O tamanho de grão estimado para o conjunto Q1 mostrou-se muito próximo entre SC00 e SC01, por volta de 21 nm. E assim como aconteceu nos filmes com sacarose do conjunto Q0, o tamanho de grão diminuiu para as maiores concentrações, tabela 13.

Tabela 11. Tamanho de grão dos filmes de NiO para o conjunto Q1.

CONJUNTO	FILMES	β (111)	D(nm)
<i>Quenching 01h</i>	SC01	0,44	21,5
	SC02	0,46	20
	SC05	0,52	17,3
	SC10	0,26	17,1

As imagens de microscopia para o conjunto Q1, mostram como a superfície dos filmes evolui quando se aplica um tratamento térmico ao material. As imagens foram agrupadas em três conjuntos de imagens com resolução de 10 e 100 nm e 1 μ m.

Na figura 25, para SC01, o que se observa que a amostra tem grãos coalescidos e sem forma regular que compõe uma superfície bastante rugosa, algo inesperado em comparação aos resultados de raios X no qual se esperava um grão mais nítido e definido.

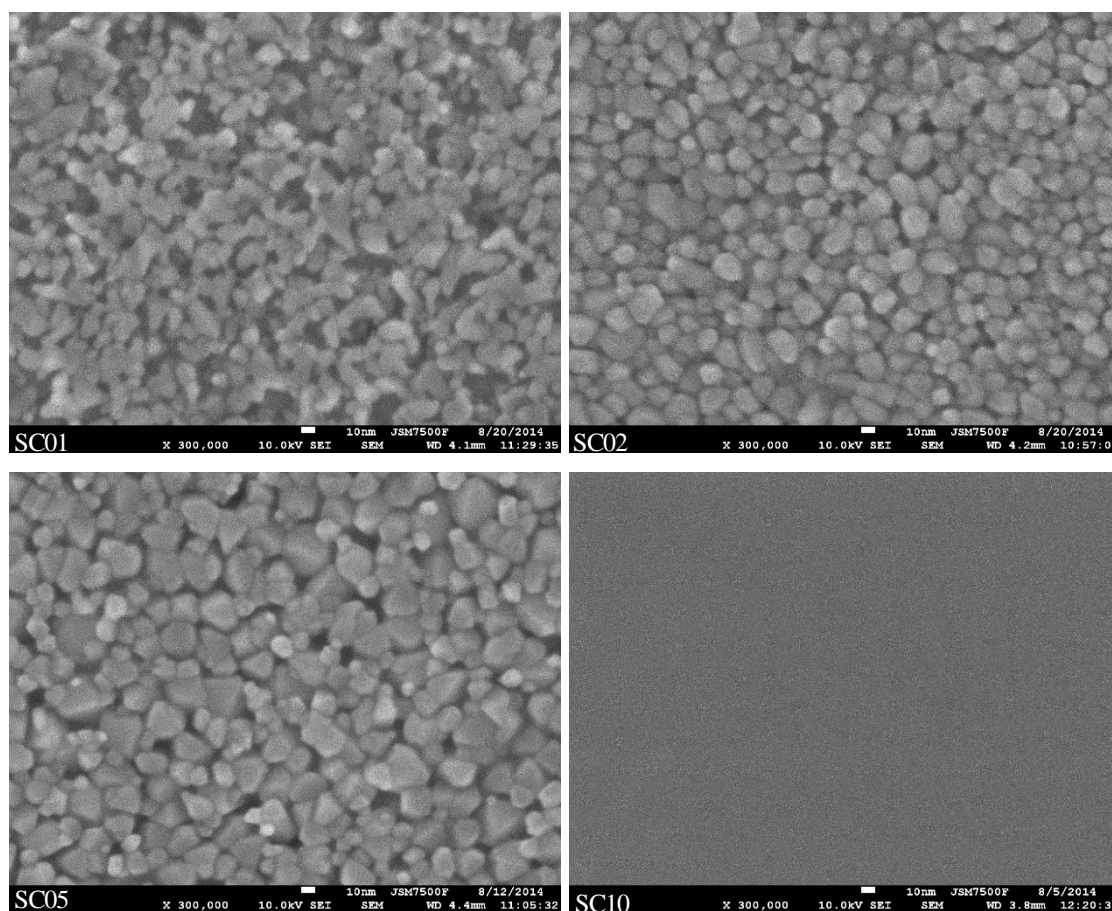


Figura 25. Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.

Com o crescimento da concentração de sacarose, vê-se que SC02 e SC05 têm formatos de grãos muito parecidos, com SC05 tendo grãos maiores e uma superfície mais porosa. No caso de SC10, as imagens mostram que o grão diminui para um valor ainda menor que aquele apontado pelo DRX, já que a superfície parece além de densa, lisa.

Visualizações gerais com resolução de 1 μm das superfícies mostram que o tratamento Q1 reduziu defeitos como a formação de trincas e a variação de densidade presentes em Q0, figura 26. Para os filmes SC10, as amostras apresentaram um conjunto de partículas na superfície que interagiram com feixe de varredura.

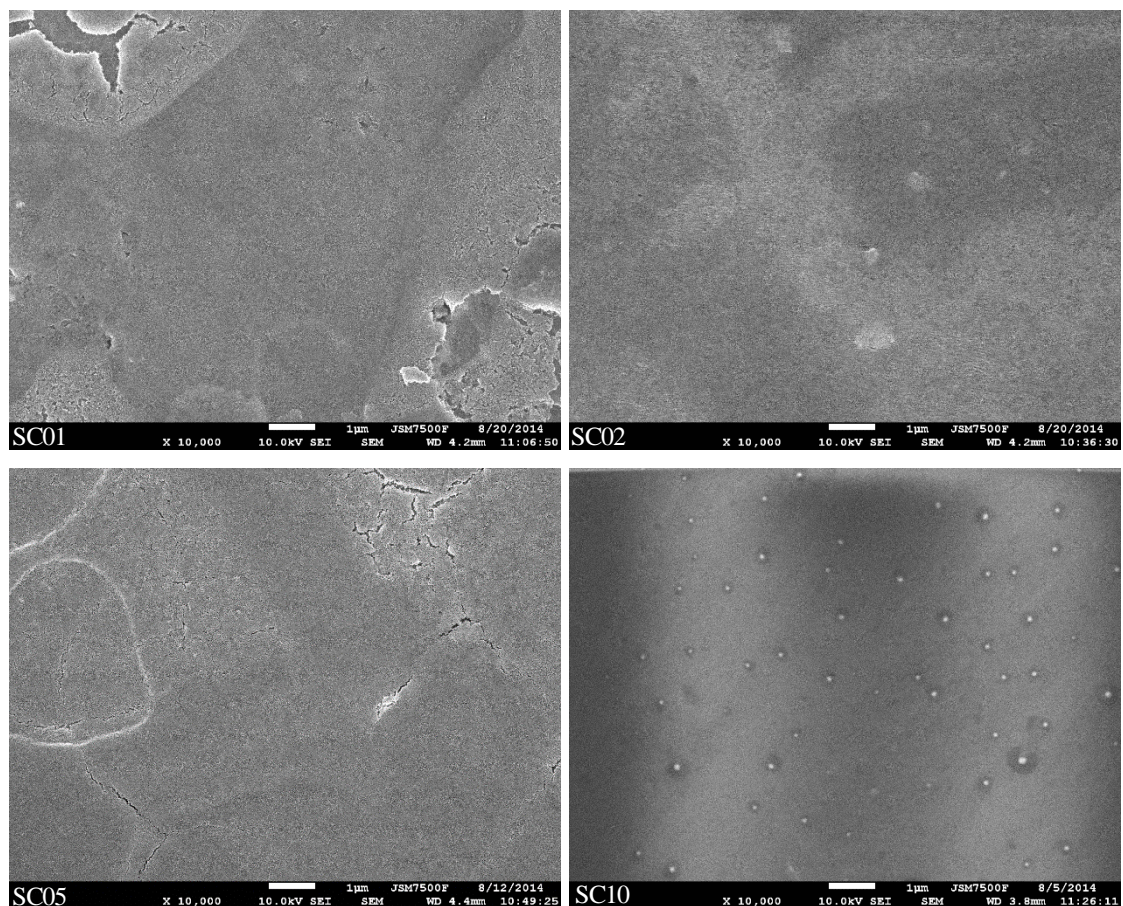


Figura 26. Micrografias com 1 μm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.

Para o tratamento Q1, a variação de sacarose leva a superfície do filme de grãos coalescidos e porosos a uma superfície densa e rugosa com grãos bem pequenos, figura 27.

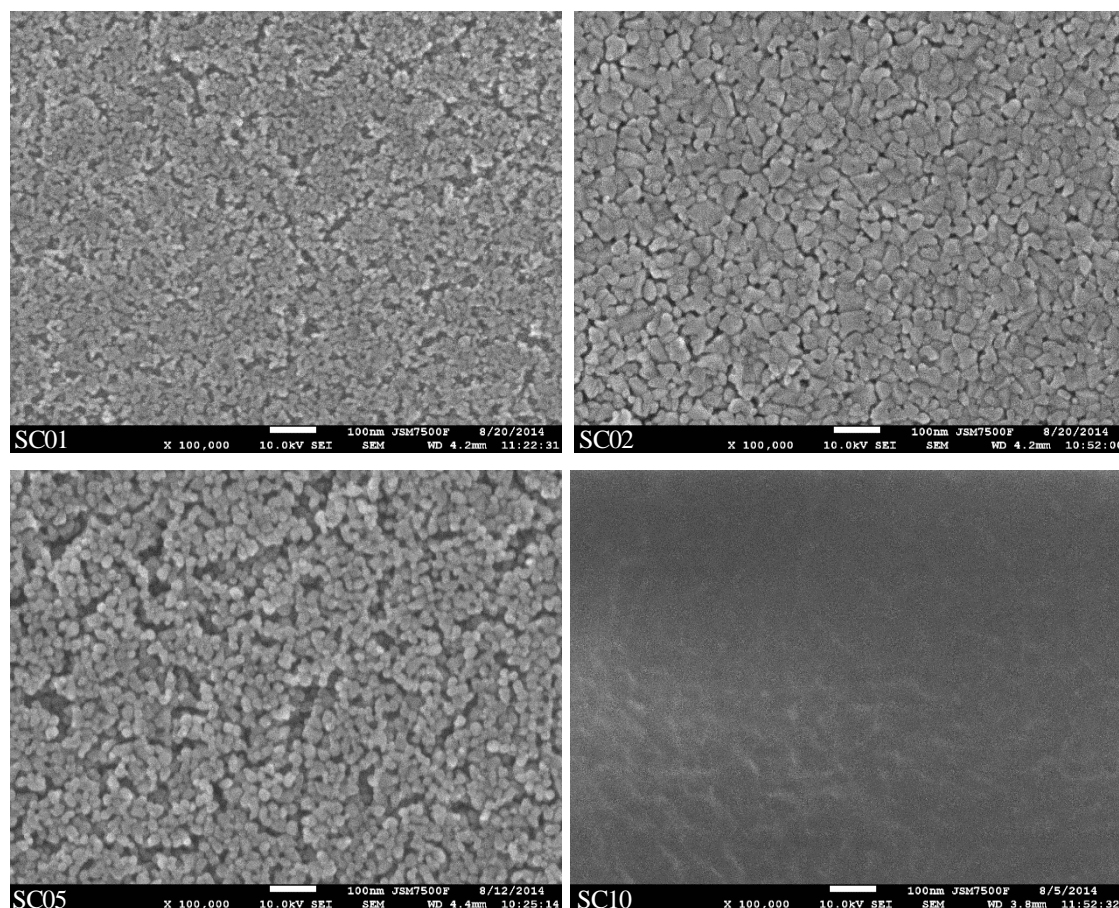


Figura 27. Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto Q1.

Medidas de espectroscopia UV-vis mostraram que o tratamento térmico influenciou nas características ópticas dos filmes de Q1 comparados a Q0.

As medidas de transmitância para os filmes (figura 28) revelam que a transparência dos filmes SC01 e SC02 é por volta de 90% para a luz visível. Um crescimento bastante elevado tendo em vista que, sem o tratamento térmico, o resultado era em torno de 40%. Por sua vez, SC05 reduziu sua transmitância em até 60% em relação ao conjunto anterior. Para SC10 também é visto um aumento de 10% aproximadamente.

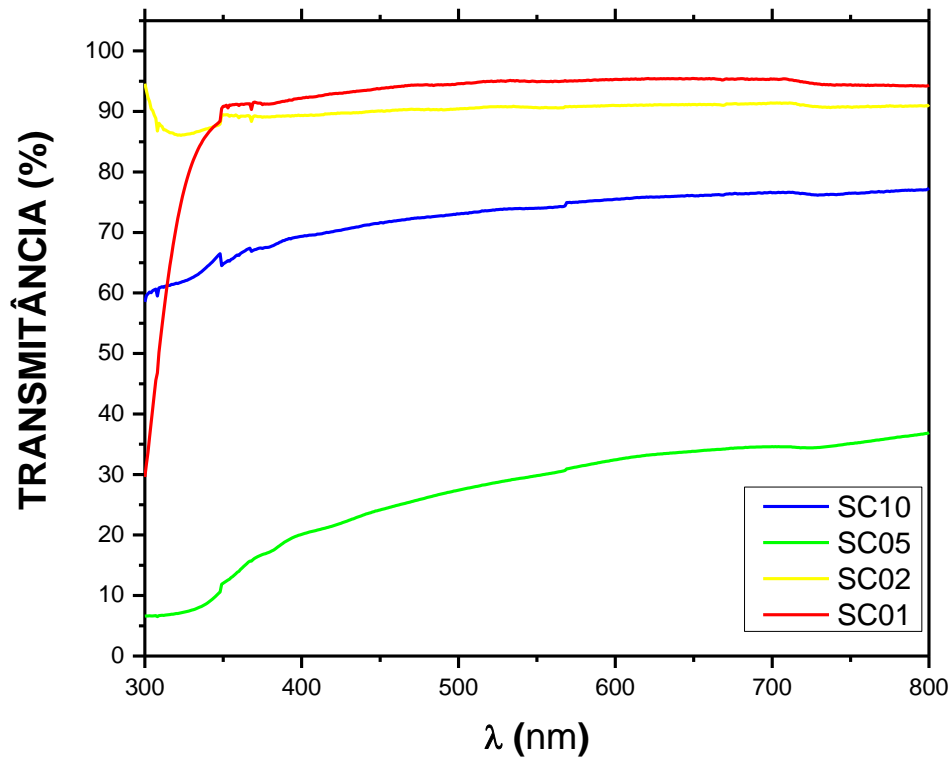


Figura 28. Medida de transmitância dos filmes NiO para o conjunto Q1 em função da concentração de sacarose.

Na figura 29, os resultados das medidas de absorbância permitiram calcular o *band gap* para o conjunto Q1. As curvas foram bastante intensas na região do UV para a amostra SC05. O intenso crescimento, além do esperado, se deu ainda na região do visível levando a crer que havia íons de Ni^{3+} presentes na estrutura. A absorção dos demais filmes ocorreu um pouco antes de 350 nm para filmes de SC02 e SC10 e um pouco depois para SC01.

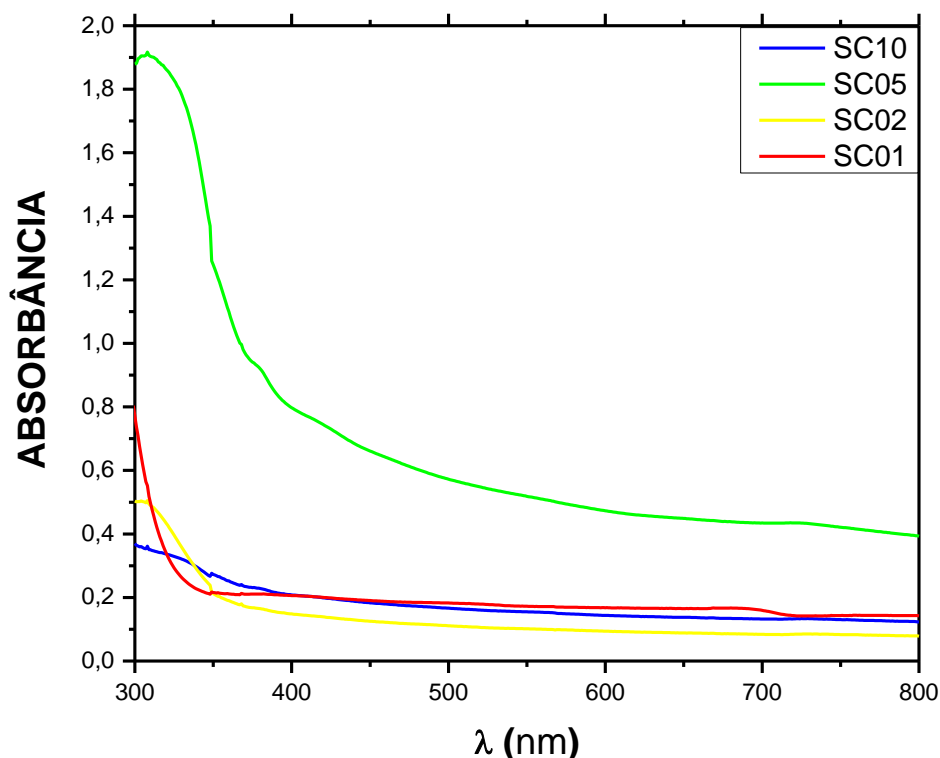


Figura 29. Medidas de absorvância para os filmes de NiO do conjunto Q1.

Na tabela 12 estão os valores do *band gap* para os filmes do conjunto Q1. Para SC01, o resultado foi menor comparado ao conjunto Q0, mas ainda assim foi significativa no aumento de sua transparência. Diante do tratamento térmico, os filmes reduzem a largura do *gap* em resposta ao aumento da concentração de sacarose presente na solução precursora de forma bastante rápida como em Q0. De SC05 a SC10, contudo, há um crescimento do valor de E_g .

Tabela 12. Valores para o *gap* de energia do conjunto Q1.

CONJUNTO	AMOSTRAS	λ (nm)	E_g (eV)
<i>Quenching 01h</i>	SC01	334,6	3,71
	SC02	371,4	3,34
	SC05	400,5	3,10
	SC10	368,3	3,37

Em resposta a um tratamento térmico, os filmes apresentaram um tamanho de grãos maiores que acabaram por influenciar na morfologia dos filmes com menos defeitos e uma maior homogeneidade. Isto é consequência da decomposição dos reagentes no substrato enquanto o tratamento foi promovido. Houve também um crescimento na transmitância para os filmes.

4.2.3 Annealing sem tratamento

Na figura 26 encontram-se os padrões de raios-X para os filmes com sacarose que constitui o conjunto *annealing* sem tratamento (A0). A varredura foi de 25 a 70° (2 θ) numa configuração Bragg-Bretano

Para SC01 o resfriamento do filme após a deposição leva a estrutura cristalina de Q0 a uma estrutura na iminência de se cristalizar, pois há o sutil aparecimento de um pico ao longo do plano (111). Com o aumento da concentração de sacarose que há uma melhor cristalização da estrutura em SC02 com o surgimento dos picos no plano (111) e (200). A partir de SC05 passa-se a medir um pico na direção do plano (220) que se intensifica em SC10. Em todos os filmes. Com exceção de SC01, os filmes são texturizados.

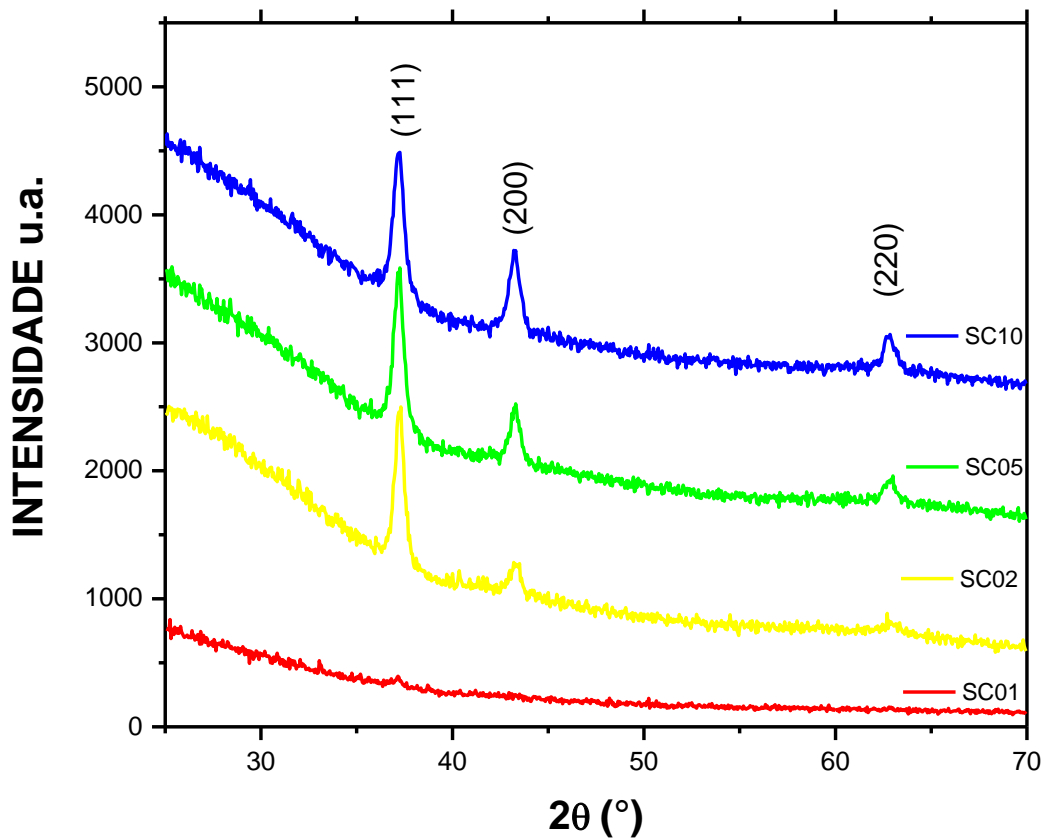


Figura 30. Padrão de DRX para o conjunto A0 de amostras.

Na tabela 13, percebe-se o aumento da texturização a partir do cálculo das intensidades relativas e dos coeficientes $F_{(hkl)}$.

Para um aumento na concentração de sacarose, o valor de $I(111)/I_0(111)$ cresce de SC02 a SC05 e diminui daí a SC10. As medidas de $I(200)/I_0(200)$, por sua vez, continuam crescendo frente ao aumento de sacarose.

Tabela 13. Valores para as intensidades relativas e dos coeficientes $F(hkl)$ do conjunto A0.

FILMES	INTENSIDADES RELATIVAS		
	$I(111)/I_0(111)$	$I(200)/I_0(200)$	$I(220)/I_0(220)$
SC02	0,316164271	0,055099978	0
SC05	0,344595949	0,106260624	0,098284444
SC10	0,321968642	0,157370604	0,112373333
	COEFICIENTES DE TEXTURIZAÇÃO $F(hkl)$		
	$F(111)$	$F(200)$	$F(220)$
SC02	0,851588247	0,148411753	0
SC05	0,627518138	0,193503346	0,178978516
SC10	0,544130129	0,265957847	0,189912024

Na figura 31, tem-se a distribuição dos valores dos coeficientes $F_{(hkl)}$ em função da concentração de sacarose presente na solução precursora. Percebe-se que o grau de orientação preferencial tende a diminuir até SC10.

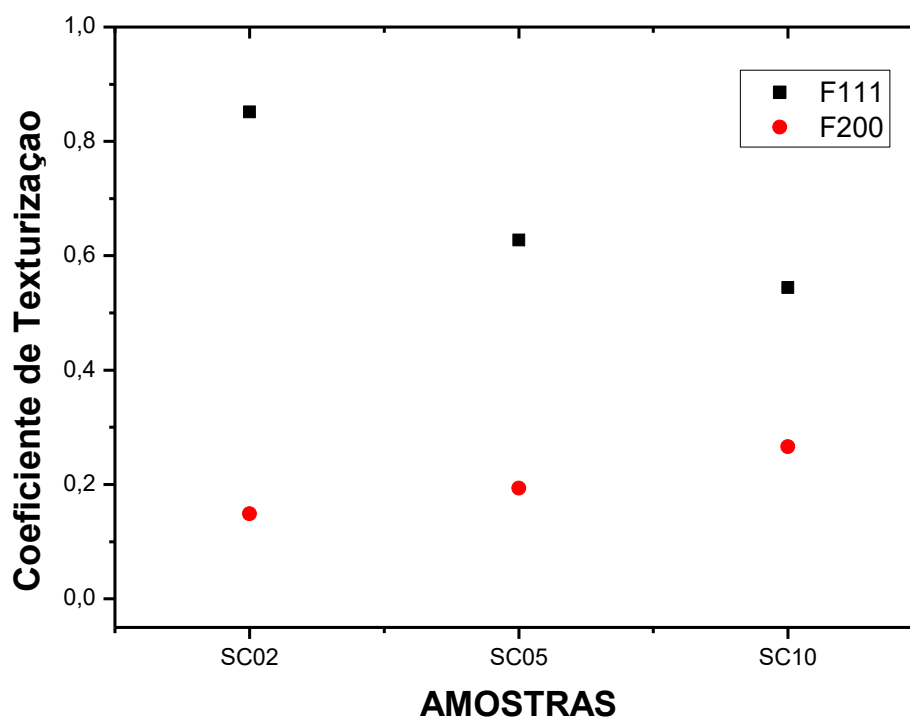


Figura 31. Grau de orientação preferencial para os filmes do conjunto A0 em função da concentração de sacarose.

Comparado com SC00, o tamanho de grão para o resfriamento sem tratamento térmico em função da concentração de sacarose tende a diminuir com SC10 chegando a aproximadamente metade do valor de SC00, tabela 14. Em SC01, como o filme é amorfo acaba não sendo possível estimar o tamanho de grão pela equação de Scherrer.

Tabela 14. Estimativa dos tamanhos de grão para o conjunto A0.

CONJUNTO	FILMES	FWHM (111)	D(nm)
<i>Annealing 00h</i>	SC02	0,47	19,8
	SC05	0,58	15,5
	SC10	0,42	10,4

As imagens de microscopia dividem-se em três grupos com resoluções de 10 e 100 nm e 1 μm . Das imagens, pretende-se analisar como os filmes diante da presença de uma quantidade de sacarose na solução precursora modificam suas propriedades morfológicas sob um mesmo processamento térmico.

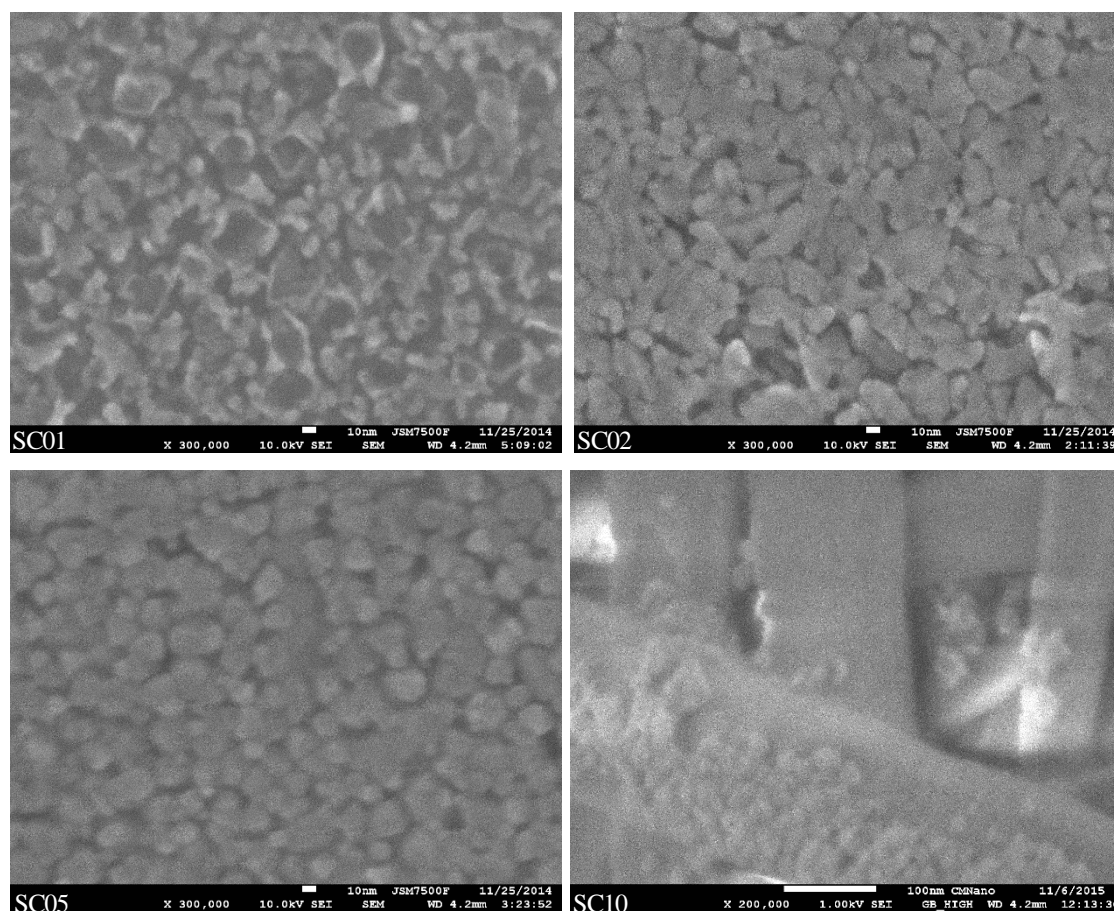


Figura 32. Micrografias com 10nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A0.

Na figura 32, uma micrografia com 10 nm de resolução das superfícies mostram o formato dos grãos. Em SC01, o que se observa são grãos coalescidos e bastante próximos uns dos outros, reduzindo a porosidade dos filmes, mas que por uma diferença de relevo, é mais rugosa. Isto pode ser decorrente da evaporação da gota no momento de formação dos filmes, levando a um aumento de tensão em pontos da superfície que acaba por comprimir os grãos.

Em SC02, os grãos acabaram unindo-se. Isto deu a superfície regiões com diferentes densidades devido ao tamanho diferente que os grãos apresentam. Em SC05, os grãos encontram-se com formato e tamanho. Há um certo espaçamento entre os grãos de SC05 indicando que a superfície dessa amostra se tornou porosa. Entretanto, em SC10 os grãos tendem a aglomerar em na superfície de bastões que compõe a superfície dos filmes.

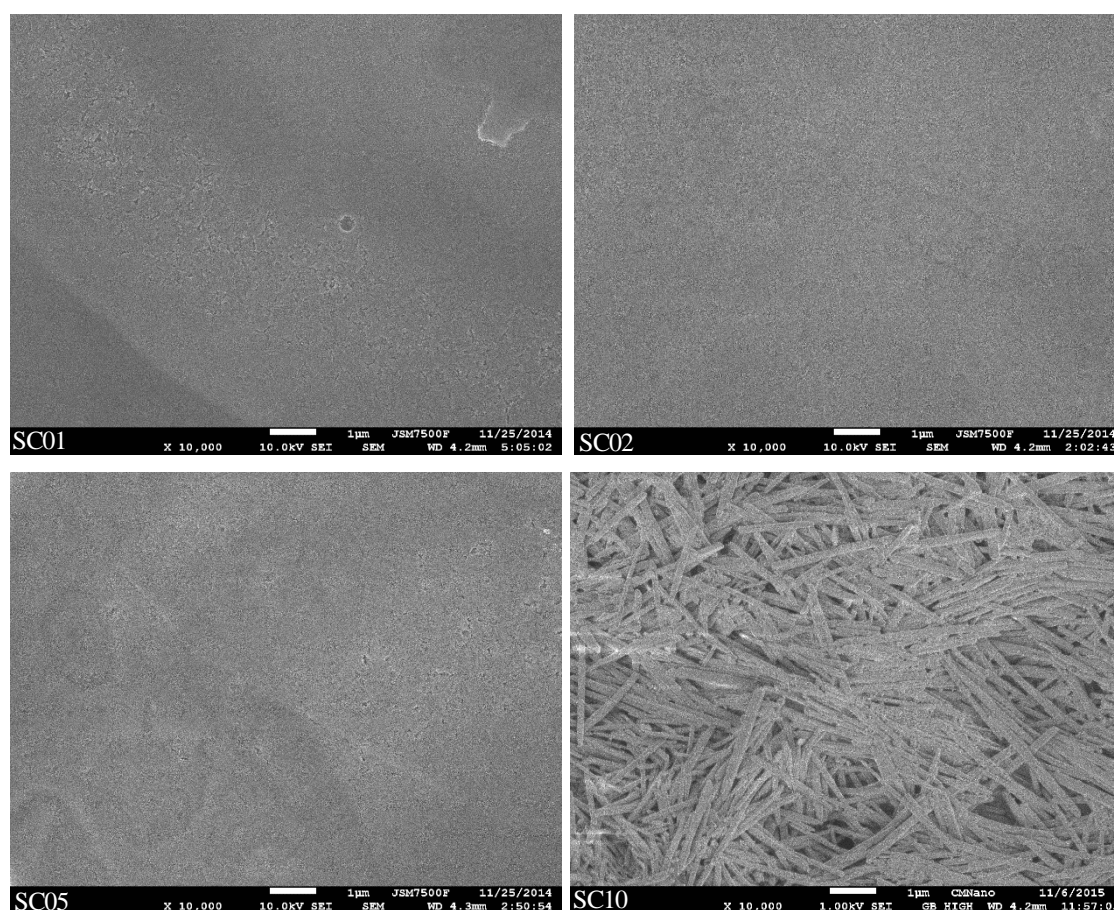


Figura 33. Micrografias com 1µm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A0.

Numa visualização mais global dos filmes com micrografias de 1 µm de resolução (figura 33), o que se observa são superfícies homogêneas e aparentemente densas. Em SC01, percebe-se que algumas regiões formaram aglomerados, ainda que minúsculos se comparado a área de toda a superfície.

A superfície de SC02 aparente ser composta por grãos menores do que os estimados pela equação de Scherrer, devido a homogeneidade que apresenta. Isto deve ser consequência dos grãos estarem bastante próximos e terem tamanhos variados. Para SC05, o aspecto da superfície das amostras é bem semelhante as de SC02, perdendo o aspecto poroso apresentado na resolução de 10nm. Para SC10, mostra-se que a superfície do filme é composta por um emaranhado de bastões de longo comprimento.

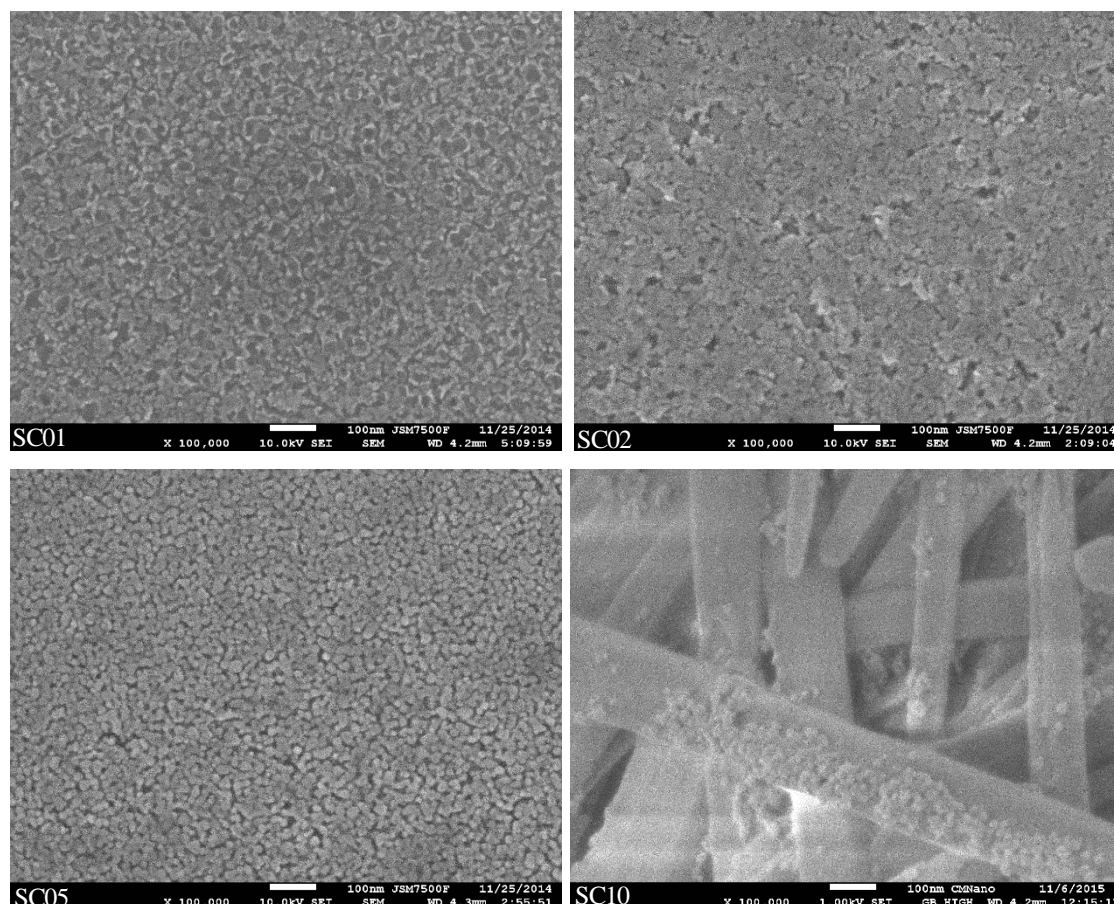


Figura 34. Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A0.

Paras as micrografias com 100 nm de resolução (figura 34), percebe-se em SC01 o estado coalescido dos grãos e a rugosidade da superfície. Em SC02, a diferença nos tamanhos de grão na superfície, acabam por formar buracos entre uma camada e outra. Esses buracos implicam numa porosidade que não decorre do espaçamento entre os grãos, mas de defeitos. Em SC05, a visualização dos grãos é nítida, a superfície é, em sua maior parte, homogênea e porosa, já SC10 tem ao longo do bastões grãos crescidos como partículas agregadas.

No conjunto A0, a evolução da morfologia dos filmes diante da variação na concentração de sacarose, deve estar associada ao processo de diminuição da temperatura de forma lenta e gradativa. Isso possibilita que a decomposição dos reagentes e os estágios de

nucleação e crescimento dos filmes prolongue-se após a deposição até que se alcance o equilíbrio com o ambiente externo. Diferente do *quenching*, que promove uma suspensão imediata da temperatura.

As medidas espectroscópicas de transmitância e absorbância do conjunto A0 também foram feitas no mesmo intervalo de comprimentos de onda, de 800 a 300 nm. Na figura 35, estão presentes os filmes de transmitância para o A0.

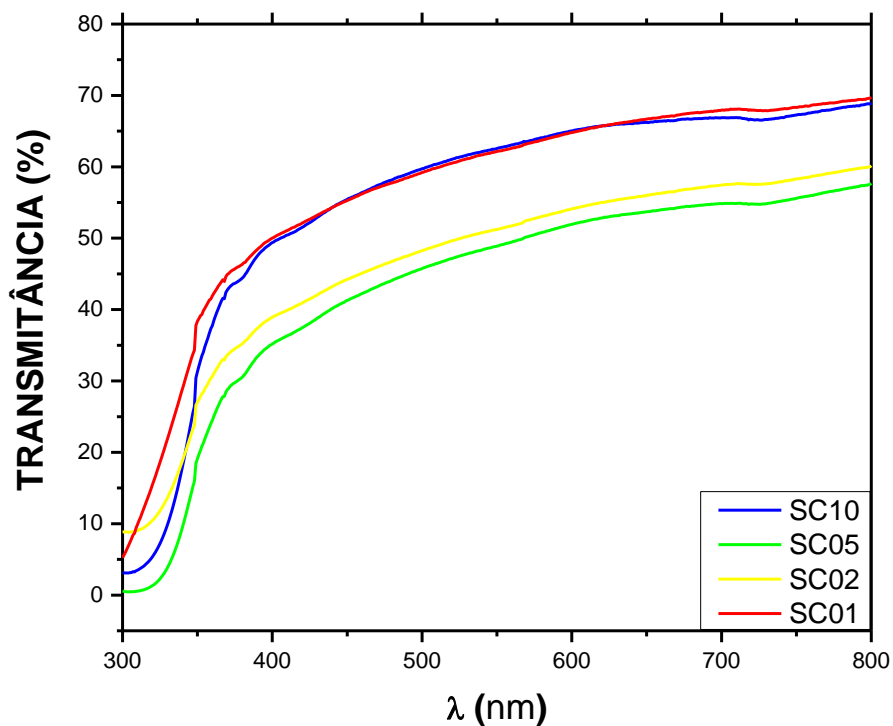


Figura 35. Medidas de transmitâncias em função da concentração de sacarose para os filmes de NiO do conjunto A0.

Na figura 36, tem-se as medidas de absorbância para A0. Percebe-se que os filmes SC02, SC05 e SC10 têm suas curvas sobrepostas praticamente ao longo de toda a verredura e absorvem intensamente o feixe antes de 350 nm. Para SC01, apresenta uma baixa absorção até logo após 350 nm onde começa a absorver a energia dos fótons incidentes.

Os filmes SC01 e SC10 obtiveram resultados bem aproximados, cerca de 50%. Resultado este bem próximo aos filmes SC00 para o mesmo processamento. Já SC02 e SC05 reduziram os valores para transmitância entre 15 a 20% quando comparados com os filmes anteriores.

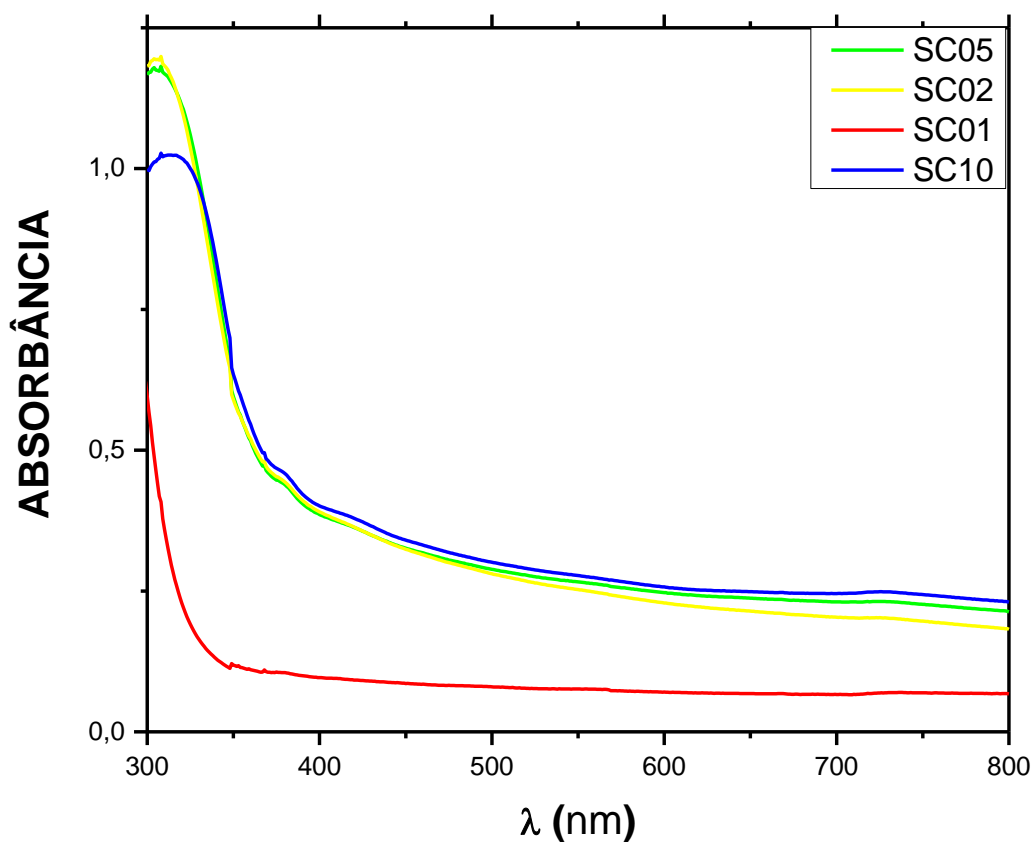


Figura 36. Medidas de absorvância para o conjunto A0.

A partir das curvas de absorvância os filmes possibilitaram a estimativa do *band gap* dos filmes A0. Na tabela 15, percebe-se que para SC01, houve um crescimento de 15,7% da largura do *gap* comparado a SC00. Para concentrações maiores SC02, SC05 e SC10 tiveram aproximadamente o mesmo valor de E_g , 3,3 eV.

Tabela 15. Valores para o *gap* de energia do conjunto A0.

CONJUNTO	AMOSTRAS	λ (nm)	E_g (eV)
Annealing 00h	SC01	324,0	3,83
	SC02	373,4	3,32
	SC05	379,8	3,27
	SC10	373,7	3,32

Para A0, o que se observa para os filmes são uma diminuição no grau de orientação preferencial das amostras em resposta a variação de concentração de sacarose utilizada, isto reflete-se na redução do tamanho de grão dos filmes e na densificação das superfícies vista através da microscopia. O *band gap* também reduziu o valor de SC01 para SC02, mas permaneceu aproximadamente constante em diante.

4.2.4 Annealing com tratamento térmico

Para o *annealing* com tratamento térmico (A1), os padrões de DRX foram obtidos nas mesmas condições anteriores, uma geometria Bragg-Bretano no intervalo de 25 a 70°. Pode-se observar na figura 37, os padrões do conjunto A1 apresentam um comportamento semelhante ao caso A0.

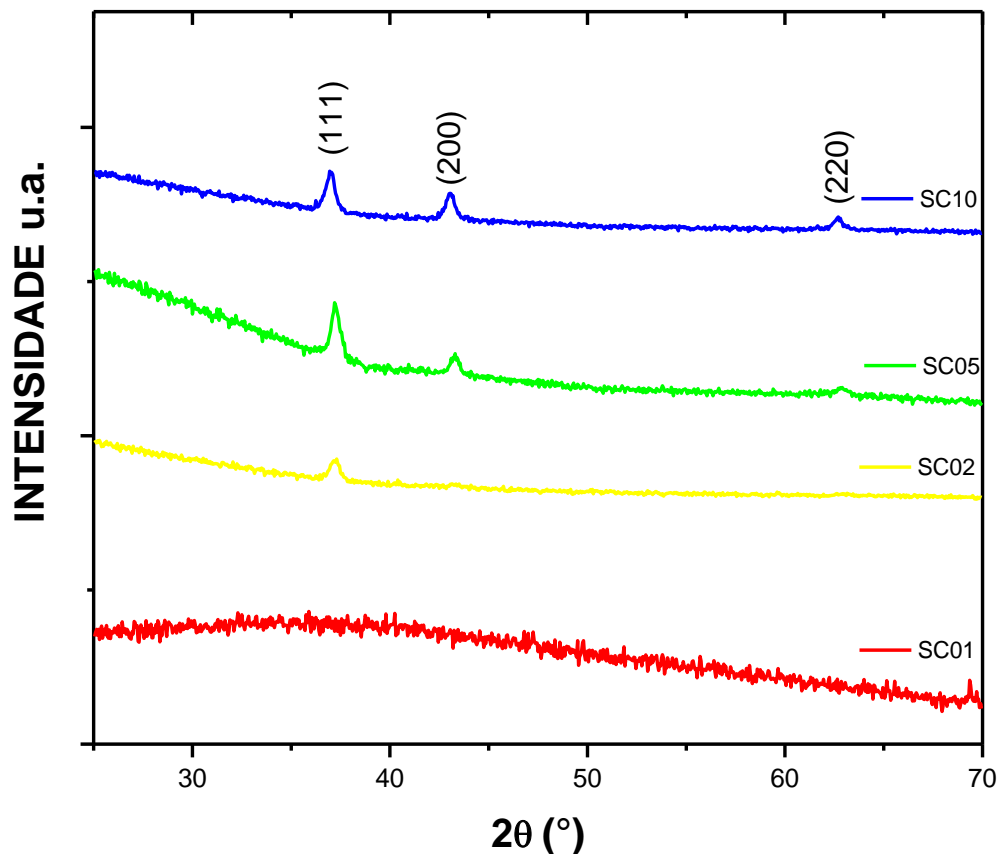


Figura 37. Padrão de DRX em função da concentração de sacarose para os filmes de NiO do conjunto A1.

Para SC01, o filme apresenta uma estrutura amorfa e só a partir de SC02 que o filme torna-se cristalino com o surgimento de um único pico na direção do plano (111) e em SC05 surge o pico em (200). Apenas para SC10 que se detecta um pico na direção do plano (220). A perda da texturização nesse conjunto é bem mais evidente diante da evolução estrutural que o conjunto apresente diante da concentração de sacarose.

A partir do padrão de raios-X para A1, calcula-se as intensidades relativas e os coeficientes $F_{(hkl)}$ do conjunto, tabela 16. Percebe-se que, assim como nos conjuntos anteriores, as intensidades relativas aumentam até SC05 para diminuir em SC10.

Tabela 16. Valores para as intensidades relativas e coeficientes $F(hkl)$ dos filmes de NiO do conjunto A1.

FILMES	INTENSIDADES RELATIVAS		
	$I(111)/I_o(111)$	$I(200)/I_o(200)$	$I(220)/I_o(220)$
SC01	AMORFO		
SC02	0,071759852	0	0
SC05	0,171890137	0,056749177	0,032351111
SC10	0,12933588	0,079285702	0,055382222
	COEFICIENTES DE TEXTURIZAÇÃO $F(hkl)$		
	$F(111)$	$F(200)$	$F(220)$
SC01	AMORFO		
SC02	1	0	0
SC05	0,658607061	0,217437774	0,123955164
SC10	0,489901577	0,300320301	0,209778122

Na figura 38, percebe-se que o tratamento térmico em função da concentração de sacarose é capaz de atenuar a texturização das amostras e obter um filme policristalino em SC10, que tem a menor diferença entre os coeficientes $F_{(111)}$ e $F_{(200)}$.

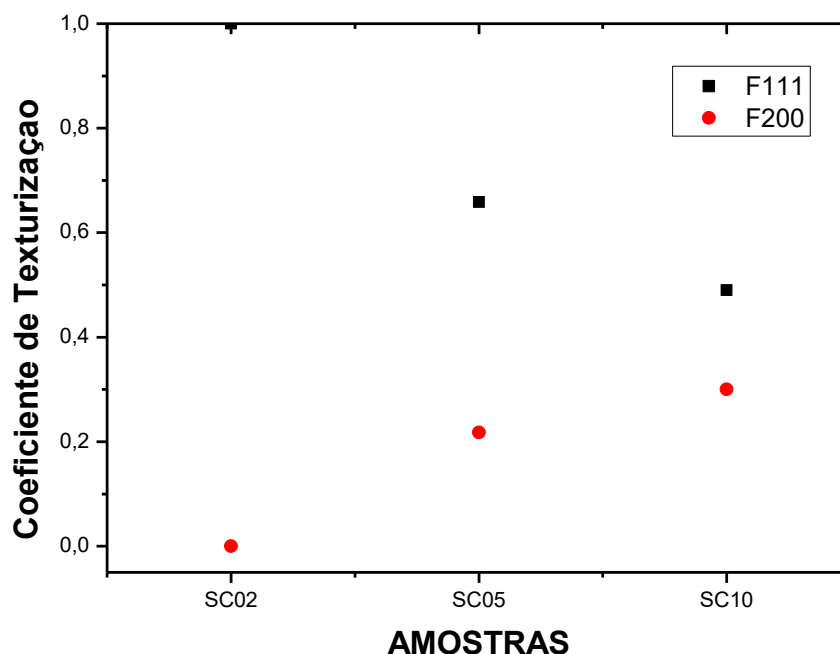


Figura 38. Grau de orientação preferencial dos filmes de NiO em função da concentração de sacarose.

As estimativas para o tamanho de grão do conjunto (tabela 17), mostram que o grão cresce à medida em que a estrutura deixa de ser amorfa em SC02 e mantém sua texturização acima de 60% ao longo do plano (111) em SC05. Ao formar uma estrutura policristalina em SC10, o tamanho dos grãos diminui.

Tabela 17. Estimativa do tamanho de grão para os filmes de NiO do conjunto A1.

CONJUNTO	FILMES	β (111)	D(nm)
<i>Annealing 01h</i>	SC02	0,50	18,2
	SC05	0,48	19,2
	SC10	0,32	14,1

A análise morfológica das superfícies a partir das micrografias com resoluções de 10 e 100 nm e 1 μ m, mostram nitidamente que os grãos saem de formas não específicas e coalescidas para uma composição mais densa com grãos arredondados. Em acordo com as estimativas do tamanho de grão para análises de DRX, o tamanho de grão dos filmes diminui para a concentração de SC10, figura 39. Diferente do filme SC00 para o mesmo tratamento, não houve tendências de formação de aglomerados nas superfícies das amostras.

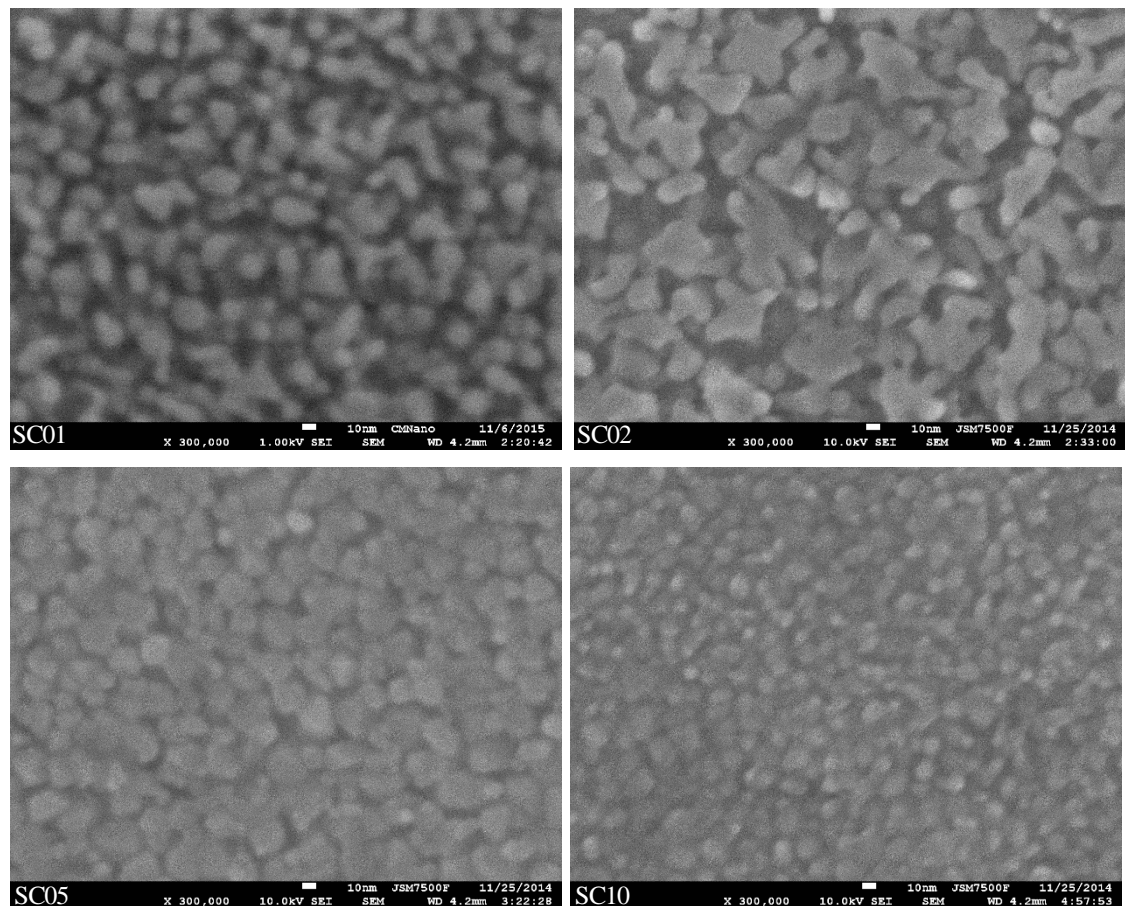


Figura 39. Micrografias com 10nm de resolução para os filmes com sacarose do conjunto A1.

Para a resolução de 10 nm, percebe-se que a superfície de das concentrações menores é composta por grãos coalescidos, além de ser porosa.

Com o aumento da concentração de sacarose, o grão começa a adquirir uma forma mais regular e reduzir o espaçamento entre os grãos, é o caso de SC05. Em SC10 o tamanho de grão reduzido permite uma densificação da superfície que se torna mais rugosa.

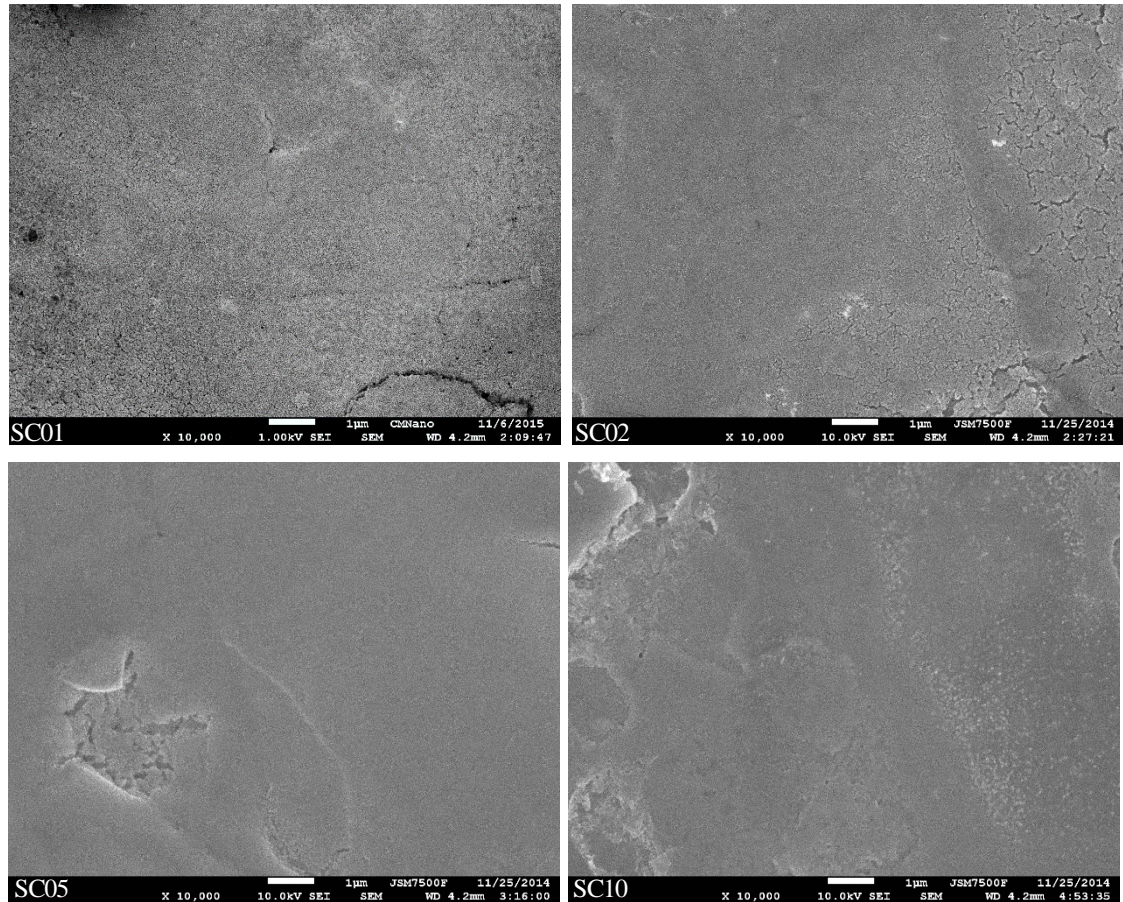


Figura 40. Micrografias com 1µm de resolução para os filmes de NiO com sacarose com conjunto A1.

Diferente de A0, em A1 a superfície passa a apresentar mais defeitos como a formação de buracos e regiões com densidade maior em resposta ao aumento da concentração de sacarose. É o que atesta as micrografias com 1µm de resolução, figura 40. Nestas superfícies, os defeitos encontram-se mais localizados em regiões bem delimitadas por áreas mais homogêneas e densas.

A partir das micrografias com 100 nm de resolução (figura 41), nas vizinhanças dos defeitos, o que se observa é que SC02 possui uma superfície bastante semelhante à de SC05 do conjunto A0. Em ambas o grão tem formato irregular e que respondem a uma mudança diante da concentração de sacarose empregada.

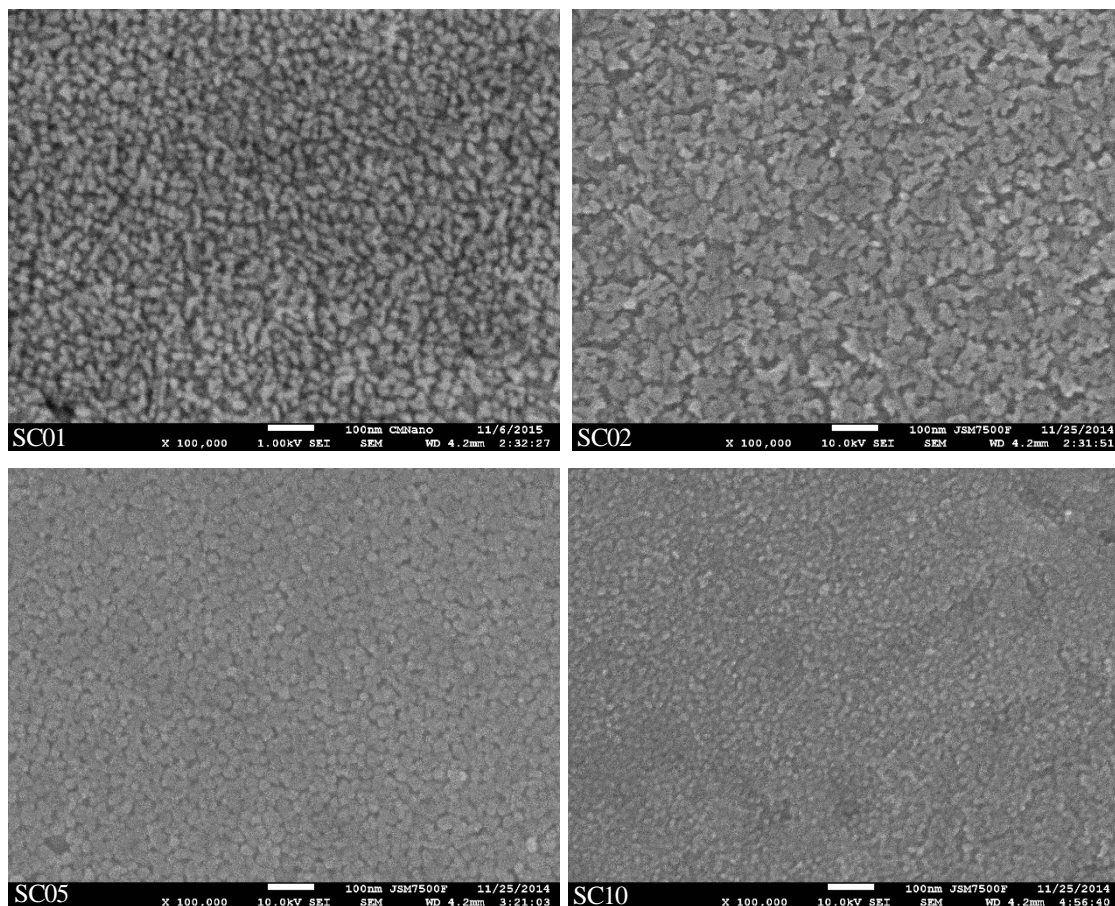


Figura 41. Micrografias com 100nm de resolução para os filmes de NiO com sacarose do conjunto A1.

Para A1, o aumento da concentração de reagentes, leva a uma densificação da superfície que reduz a porosidade dos filmes para grãos sem formato regular e leva a uma redução do tamanho de grão de contorno mais delineado e maior rugosidade. O tratamento térmico parece definir quais as condições mais adequadas para obtenção uma estrutura específica.

As medidas de espectroscopia UV-vis permitiram caracterizar as propriedades ópticas do conjunto A1. Na figura 42, as medidas de transmitância mostram qual a resposta dos filmes ao tratamento térmico de uma hora de aquecimento.

Para SC01, houve um crescimento de 30% quando comparado a A0 e de 80% em relação a SC00. O filme é transparente a todos os comprimentos de onda da região do visível e próximo a de UV. Com o aumento da concentração de sacarose, a redução da transmitância do conjunto é gradativa, com aproximadamente 60% para SC02 e 25 e 20% para SC05 e SC10.

Os resultados de SC05 e SC10 estão bem próximos aos 10% de transmitância para SC00. Isto sugere que a estrutura está não estequiométrica, tendo ions Ni^{3+} que não puderam ser identificados pela análise de raios-X.

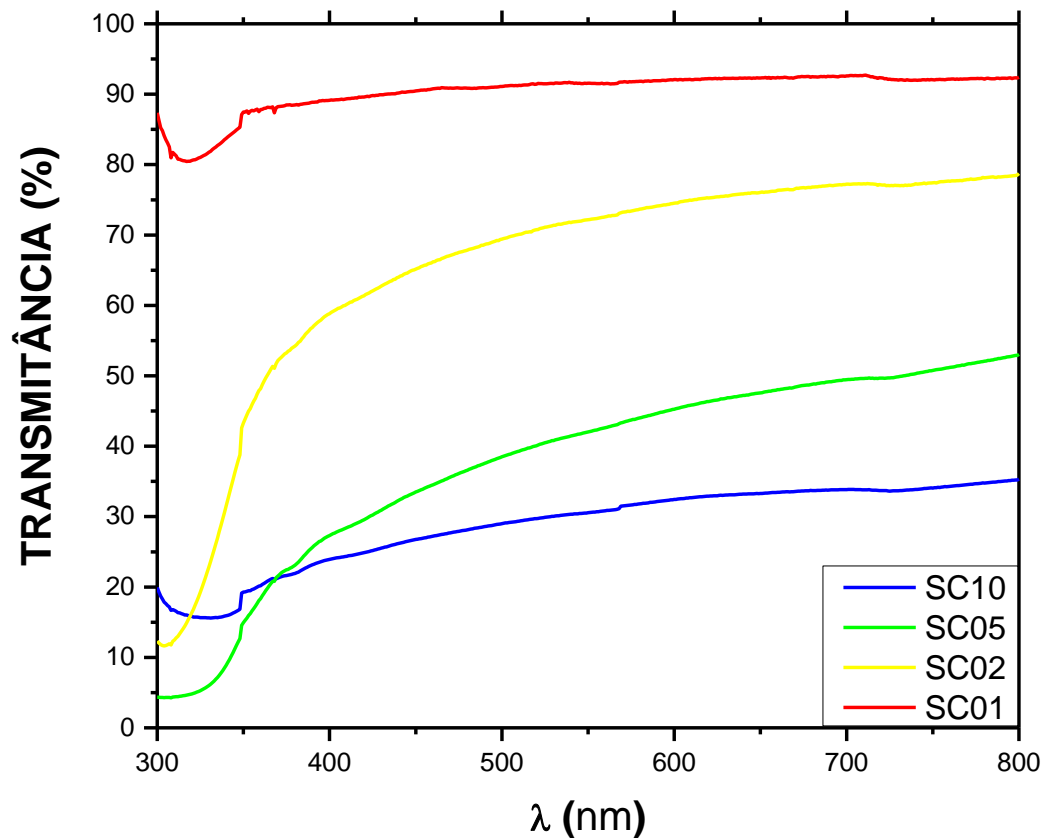


Figura 42. Medidas de transmitância dos filmes de NiO do conjunto A1.

Na figura 43, as medidas de absorbância permitiram uma estimativa do *gap* de energia das amostras. SC01 apresenta a menor absorção na região do visível, resultado bem semelhante ao de SC02 que acentua a absorção nos comprimentos de onda próximo a 350 nm. Para SC05, a absorção é muito intensa logo após os 400 nm. Para SC10, que apesar da baixa transmitância, a absorção é em, aproximadamente, 350 nm.

Se comparados os valores de E_g (tabela 18) com o de SC00, há um aumento na largura da zona proibida dos filmes quando acrescenta-se sacarose a solução precursora, como em SC01. A medida que a concentração de sacarose aumenta, o *gap* tende a reduzir sua largura, como em SC02 e SC05. Para SC10, o resultado é o mesmo para SC01, embora aqui não haja nenhum aumento na transmitância dos filmes.

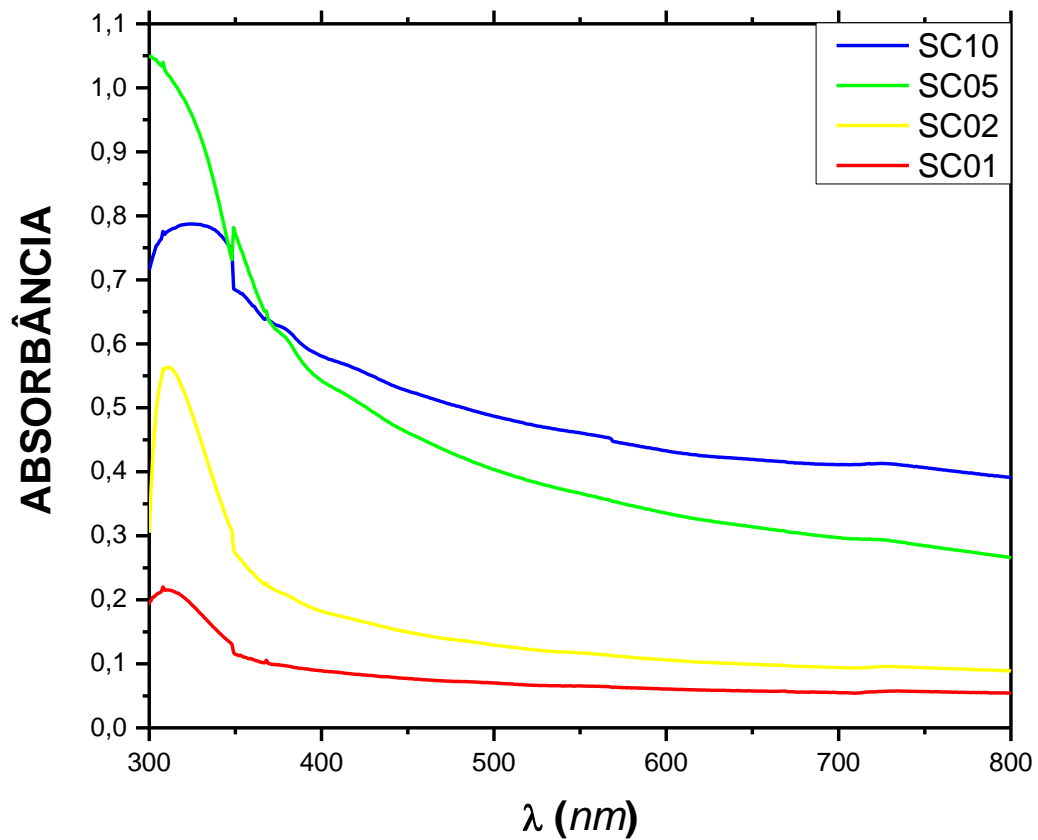


Figura 43. Medidas de absorvância para o conjunto A1.

As análises espectroscópicas mostram um comportamento similar aos outros filmes com tratamento térmico, o estreitamento do *band gap* com o aumento da sacarose até SC05, ver tabela 18. Para SC10 o valor do *gap* volta a aumentar. A diminuição do *gap*, por sua vez, não acompanha a diminuição do tamanho de grão como em Q1 e A0, agora os grãos crescem até a quantidade SC05 para então diminuírem.

Tabela 18. Valores para o *gap* de energia do conjunto A1.

CONJUNTO	AMOSTRAS	λ (nm)	Eg (eV)
<i>Annealing 01h</i>	SC01	348,8	3,56
	SC02	366,2	3,39
	SC05	372,7	3,33
	SC10	348,8	3,56

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados dos filmes de óxido de níquel mostraram que a sacarose é capaz de melhorar suas propriedades ópticas mediante uma alteração na estrutura cristalina dos filmes, quando adicionada a solução precursora. Quando se varia a concentração de sacarose empregada, aliada ao tratamento térmico, o que se percebe é uma evolução de um filme texturizado, rugoso e opaco para um conjunto de filmes que podem ser policristalino ou amorfos, densos e lisos ou porosos e altamente transparentes.

Essas alterações são, provavelmente, decorrentes da decomposição da sacarose durante o crescimento do filme favorecendo a oxidação do níquel em íons Ni^{3+} em concentrações suficientes para promover tantas alterações, sem, contudo, ser detectado por meio de uma caracterização tão eficaz quanto a Difração de Raios X.

Assim, propõe-se a realização de medidas como XPS e XAS como trabalhos futuros para avaliar a localização e valência dos íons de níquel na estrutura do material e a sua relação com a concentração de sacarose.

REFERÊNCIAS

- [1] WAUGH, M. R. **The Synthesis and Application of Transparent Conducting Thin Films**. Londres. University College London, 2011. 3 p.
- [2] WAGER, J. F. **Transparent Electronics**. New York: Springer, 2008, ISBN 978-0-387-72341-9.
- [3] SVENSSON, B. G.; PEARTON, S. J. **Oxide Semiconductors**. San Diego: Elsevier, 2013, ISBN 978-0-12-396489-2.
- [4] GINLEY, D.S. **Handbook of Transparent Conductors**. New York: Springer, 2010, ISBN 978-1-4419-1637-2.
- [5] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. ISBN 85-216-1505-1.
- [6] KAWAZOE, H. *et al.* P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂. **NATURE** | VOL 389 | 30 OCTOBER 1997.
- [7] TALEBIAN, N. *et al.* The anti-adherence and bactericidal activity of sol-gel derived nickel oxide nanostructure films: solvent effect. **J Sol-Gel Sci Technol** (2014) 69:172–182.
- [8] MARCIUŠ, M. *et al.* Formation and microstructure of nickel oxide films. **Journal of Alloys and Compounds** 541 (2012) 238–243.
- [9] GUZIEWICZ, M. *et al.* Electrical and optical properties of NiO films deposited by magnetron sputtering **Optica Applicata**, Vol. XLI, No. 2, 2011.
- [10] JLASSI, M. *et al.* Optical and electrical properties of nickel oxide thin films synthesized by sol-gel spin coating **Materials Science in Semiconductor Processing** 21 (2014) 7–13.
- [11] KARPINSKI, A. *et al.* Optical characterization of transparent nickel oxide films deposited by DC current reactive sputtering. **Thin Solid Films** 519 (2011) 5767–5770.
- [12] ISMAIL, R.A. *et al.* Preparation and characterization of nanostructured nickel oxide thin films by spray pyrolysis **Appl Nanosci** (2013) 3:509–514.
- [13] PATEL, K. J. *et al.* p-TYPE TRANSPARENT NiO THIN FILMS BY e-BEAM EVAPORATION TECHNIQUES **J. Nano- Electron. Phys.** 3 (2011) No1, P. 376-382.
- [14] SASAKI, S. *et al.* X-Ray Determination of Electron Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms. **Proc. Japan Acad.**, 55, Ser. B (1979) 43.
- [15] PATIL, P.S.; KADAM, L.D. Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films **Applied Surface Science** 199 (2002) 211–221.
- [16] ZHAI, P. *et al.* Transparent p-type epitaxial thin films of nickel oxide. **Chem. Commun.**, 2014, 50, 1854-1856.
- [17] PUSPHARAJAH, P. *et al.* Transparent conducting lithium-doped nickel oxide thin films by spray pyrolysis technique. **Journal of Materials Science E** 32 (1997) 3001 —3006.

- [18] PEREDNIS, D. **Thin Film Deposition by Spray Pyrolysis and the Application in Solid Oxide Fuel Cells**. Zurique: Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2003.
- [19] ESTELLÉ, J. *et al.* Comparative study of the morphology and surface properties of nickel oxide prepared from different precursors. **Sueiras Solid State Ionics** 156 (2003) 233 – 243.
- [20] CATTIN, L. *et al.* Properties of NiO thin films deposited by chemical spray pyrolysis using different precursor solutions **Applied Surface Science** 254 (2008) 5814–5821.
- [21] Muecke, U.P. *et al* **Initial stages of deposition and film formation during spray pyrolysis Thin Solid Films** 517 (2009) 1522–1529.
- [22] ANDRADE NEVES, M.S. **Utilização da sacarose no crescimento de filmes de óxidos de vanádio via spray-pirólise**. São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- [23] NELSON, D.L.; Cox, M.M. **Lehninger PRINCIPLES OF BIOCHEMISTRY** W. H. Freeman, 2005. ISBN 0716743396.
- [24] Xie Yi *et al.* Deposition and microstructural characterization of NiO thin films by spray pyrolysis method **Journal of Crystal Growth** 167 (1996) 656-659.
- [25] KAMAL, H. *et al.* Characterization of nickel oxide films deposited at different substrate temperatures using spray pyrolysis **Journal of Crystal Growth** 262 (2004) 424 – 434.
- [26] REGUIG, B.A. *et al.* Properties of NiO thin films deposited by intermittent spray pyrolysis process **Applied Surface Science** 253 (2007) 4330–4334.
- [27] MARTINS, R.A. A Descoberta dos Raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física** vol. 20, no. 4, Dezembro, 1998.
- [28] ASHCROFT, N.W.; MERMIN, D.N. **Solid State Physics**. Orlando: Harcourt College Publishers, 1976, ISBN 0-03-083993-9
- [29] Dedavid, B.A *et al* **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, ISBN: 978-85-7430-702-2
- [30] Valadares, E.C. **Introdução aos Microscópios Eletrônicos de Varredura e Tunelamento** Revista Brasileira de Ensino de Física vol. 14 no. 2, 1992 - Materiais & Métodos
- [31] Maliska, A.M. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
- [32] FOX, M. **Optical Properties of Solids**, Oxford University Press, 2001, ISBN 0-19-850613-9.
- [33] OWEN, T. **Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy**, Agilent Technologies 2000.
- [34] SCHACKELFORD, J.F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2008.
- [35] REGUIG, B.A. *et al.* Effect of the precursor solution concentration on the NiO thin film properties deposited by spray pyrolysis **Solar Energy Materials & Solar Cells** 90 (2006) 1381 – 1392.

- [36] Chen, H-L. *et al.* Characterization of sputtered NiO thin films. **Surface & Coatings Technology** 198 (2005) 138 – 142.